

เคมีเทอร์โมไดนามิกส์

Chemical Thermodynamics

โดย

อ.ดร. สายรุ้ง เมืองพิล

ติดต่อ: อาคาร 60 ปี แม่โจ้ ห้อง วิทย 2301

เอกสารอ้างอิง

เคมี 1 ทบวงมหาวิทยาลัย 2536

Physical Chemistry

Basic Physical Chemistry

- Atkins

- Alberty

- Laidler & Meiser

Chemical Thermodynamics

- Walls

Thermodynamics

1. บทนำ
2. กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์
3. กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์
4. กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์

1 บทนำ

แนวคิดพื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์

(The Basic Concepts of Thermodynamics)

- ศึกษาสมบัติมหภาค (macroscopic) ของระบบ
ในสมดุล
- สมบัติมหภาค: ความดัน ปริมาตร อุณหภูมิ
เป็นตัวกำหนดสถานะของระบบ

ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์:

- บอกได้ว่าปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้หรือไม่ และเกิดในสภาวะแบบใด
- ใช้ทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมี

หลักสำคัญ 2 ข้อ

1. กฎทรงพลังงาน: พลังงานไม่สูญหาย ไม่เกิดขึ้นเอง แต่เปลี่ยนรูปได้
2. ระบบพยายามเข้าสู่สภาวะสมดุลเสมอ

ระบบและสิ่งแวดล้อม



ระบบ

สิ่งต่างๆ ที่อยู่ใน
ขอบเขตที่เราศึกษา

สิ่ง

ล้อม

แวดล้อม

ระบบ แบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท

1. ระบบเปิด (Opened system)

ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนมวลสารและพลังงานกับสิ่งแวดล้อม

2. ระบบปิด (Closed system)

ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อม แต่ไม่มีการแลกเปลี่ยนมวลสาร

3. ระบบโดดเดี่ยว (Isolated system)

ระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนทั้งมวลสารและพลังงานกับสิ่งแวดล้อม

สภาวะและฟังก์ชันสภาวะ

เช่น สารละลาย ปริมาตร 1 ลิตร มีอุณหภูมิ 298 K ที่
ความดันบรรยากาศ

สมบัติมหภาคของสาร ได้แก่

อุณหภูมิ

ความดัน

ปริมาตร

เรียกว่า ‘สภาวะของระบบ’

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์:

สภาวะ = สภาวะสมดุล

สมบัติมหภาคไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา

ฟังก์ชันสภาวะ (state function) หรือ ตัวแปรสภาวะ (state variable) คือ ปริมาณที่ใช้บอกสภาวะหรือ สมบัติของระบบ

1. กำหนดฟังก์ชันสภาวะอย่างน้อย 2 ฟังก์ชัน
ฟังก์ชันอื่นๆ ของระบบจะถูกกำหนดค่าอัตโนมัติ
ตัวอย่าง: Ideal gas

$$PV = nRT$$

ทราบ - ความดัน (P)

- ปริมาตร (V) ต่อโมล



หาอุณหภูมิ (T) ได้

2. การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสถานะขึ้นอยู่กับสถานะเริ่มต้นกับสถานะสุดท้ายของระบบเท่านั้น ไม่ขึ้นอยู่กับวิธีการเปลี่ยนแปลง

ตัวอย่าง: การเปลี่ยนแปลงสถานะของ Ideal gas

สถานะที่ 1 $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 1 \text{ L}$, $T_1 = 273 \text{ K}$

สถานะที่ 2 $P_2 = 10 \text{ atm}$, $V_2 = 4.48 \text{ L}$, $T_2 = 546 \text{ K}$

$$\Delta P = 10 - 1 = 9 \text{ atm}$$

$$\Delta V = 4.48 - 1 = 3.48 \text{ L}$$

$$\Delta T = 546 - 273 = 273 \text{ K}$$

ตัวแปรสภาวะแบ่งเป็น 2 ประเภท

1. Extensive Variable: ตัวแปรหรือสมบัติที่**ขึ้นกับ**
ขนาดของระบบ เช่น มวล (m) ปริมาตร (V) ความร้อน (q) พลังงานภายใน (U) เอนโทรปี (S) เอนทาลปี (H) เป็นต้น
2. Intensive Variable: ตัวแปรหรือสมบัติที่**ไม่ขึ้นกับ**
ขนาดของระบบ ได้แก่ ความดัน ความหนาแน่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น ดัชนีหักเห จุดเดือด จุดหลอมเหลว เป็นต้น

1) State function (ฟังก์ชันสถานะ)

- ไม่ขึ้นกับทิศทาง
- exact differential (dx) เช่น dE_p
- มีค่าที่แน่นอนเพียง 1 ค่า

2) Path function (ฟังก์ชันวิถี)

- ขึ้นกับทิศทาง
- inexact differential (Dy) เช่น Dw

การเปลี่ยนแปลง:



มวล (m)

ปริมาตร (V)

ความดัน (P)

อุณหภูมิ (T)

พลังงาน

และชนิดของสารในระบบ

สมบัติเพียงข้อใดข้อหนึ่ง
เปลี่ยนแปลง



ถือว่าระบบ
เกิดการเปลี่ยนแปลง

งาน ความร้อน และพลังงานภายใน

งาน (work)

Physics:

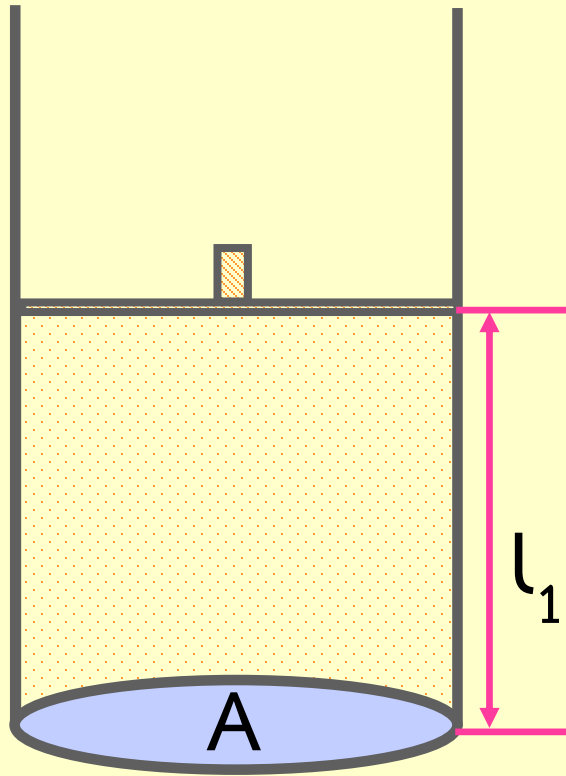
งาน = แรง $\times$ ระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่ไปตามแนวแรง

$$w = f \times l$$

Thermodynamics:

งาน = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจาก
ความดันภายนอก

งาน = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดัน
ภายนอก



ระบบ = แก๊สในกระบอกสูบ

งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม (ระบบ
มีปริมาตรเพิ่มขึ้น, ขยายตัว)

- มีค่าเป็นลบ (negative value)

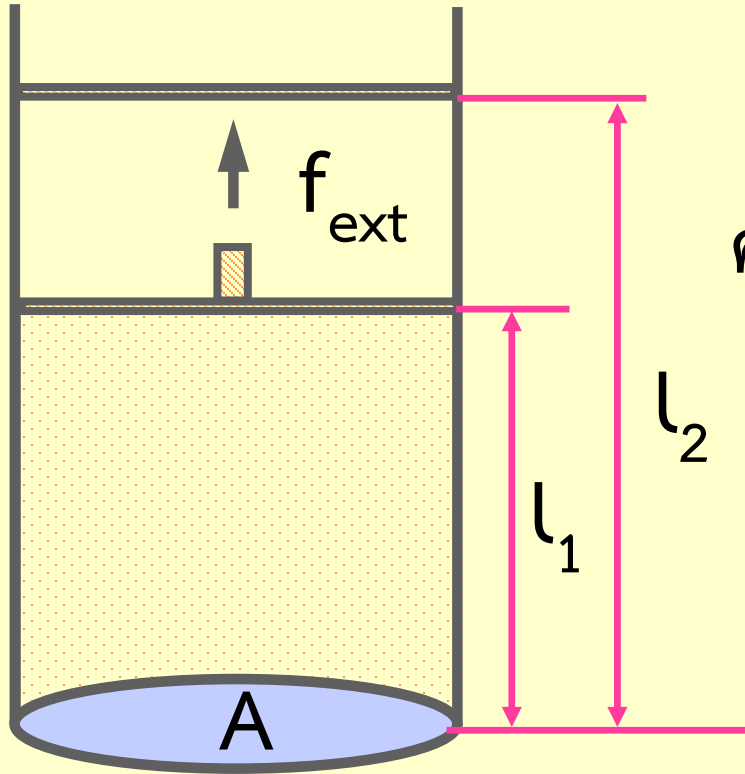
งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ (ระบบ
เล็กลง, หดตัว)

- มีค่าเป็นบวก (positive value)

∴ สมการคำนวณงานคือ

$$w = - f(\Delta l)$$

แก๊สขยายตัวต้านกับแรงดันจากภายนอก ขนาด $= f_{\text{ext}}$



ความยาวของกระบอกสูบเปลี่ยนจาก
 l_1 ไปเป็น l_2

โดยที่ $l_2 > l_1$

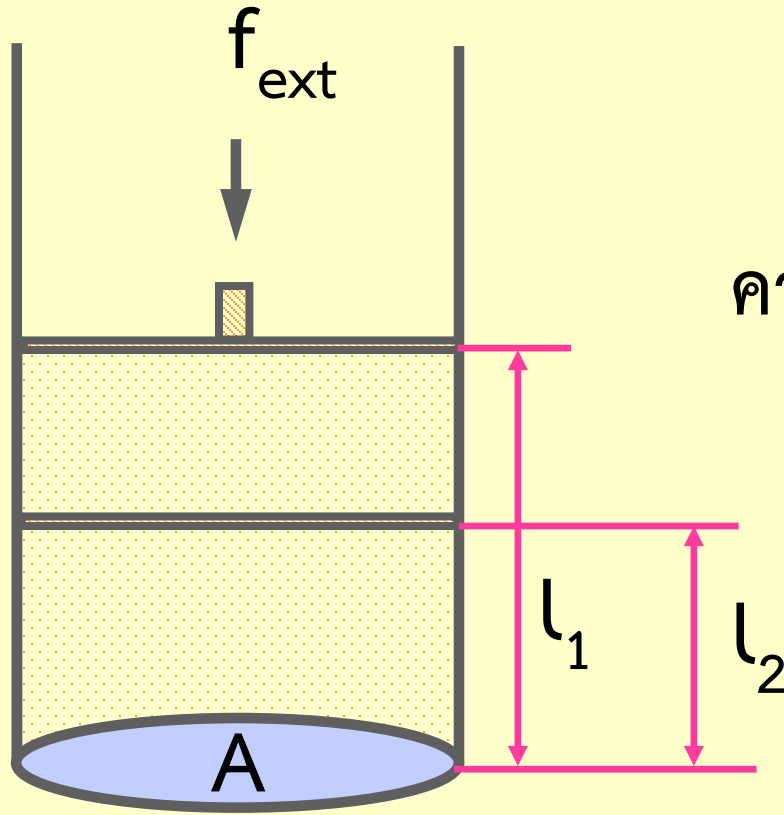
$\therefore$ งานที่เกิดขึ้นคือ

$$w = - f_{\text{ext}} (l_2 - l_1)$$

$(l_2 - l_1)$ เป็น 'บวก'

w ที่ได้มีค่าเป็น 'ลบ' เรียกว่า 'งานการขยายตัว'

ออกแรงกดกระบอกสูบ ขนาด $= f_{\text{ext}}$



ความยาวของกระบอกสูบเปลี่ยนจาก
 l_1 ไปเป็น l_2

โดยที่ $l_2 < l_1$

$\therefore$ งานที่เกิดขึ้นคือ

$$w = - f_{\text{ext}} (l_2 - l_1)$$

$(l_2 - l_1)$ เป็น ‘ลบ’

w ที่ได้มีค่าเป็น ‘บวก’ เรียกว่า ‘งานการอัดตัว’

พื้นที่หน้าตัดกระบอกสูบ = A

จากสมการคำนวณงาน:

$$w = -f_{\text{ext}} (l_2 - l_1)$$

อาจเขียนได้เป็น

$$w = \frac{-f_{\text{ext}} (Al_2 - Al_1)}{A} \quad \text{ซึ่ง } f_{\text{ext}} / A = P_{\text{ext}}$$

$$\text{และ } Al = V$$

ดังนั้นจะได้

$$w = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$\text{หรือ } w = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

หน่วยของงาน:

J หรือ N m หรือ $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$

หรือ $\text{dm}^3 \text{atm}$ หรือ L atm

ถ้า P_{ext} ไม่คงที่ขณะที่ปริมาตรของระบบกำลัง
เปลี่ยนแปลง

คำนวณงานได้จาก:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

Exp.1 จงคำนวณงานที่เกี่ยวข้องเมื่อน้ำแข็ง 1 g ละลายหมดที่อุณหภูมิ 0°C และความดัน 1 atm

กำหนด: ความหนาแน่นของน้ำแข็ง $\rho_{\text{น้ำแข็ง}} = 0.917 \text{ g/cm}^3$

ความหนาแน่นของน้ำ $\rho_{\text{น้ำ}} = 1.0 \text{ g/cm}^3$

w เป็น บวก

สิ่งแวดล้อมเป็นฝ่ายทำงาน

ปริมาตรระบบลดลง

สูตรคำนวณ

$$V_{\text{น้ำแข็ง}} =$$

$$V_{\text{น้ำ}} = 1 \text{ g} / (1.0 \text{ g/cm}^3) = 1 \text{ cm}^3$$

$$\text{ดังนั้น } w = - (1 \text{ atm})(1 - 1.1 \text{ cm}^3)$$

$$= 0.1 \text{ cm}^3 \text{ atm} = 0.0001 \text{ L atm}$$

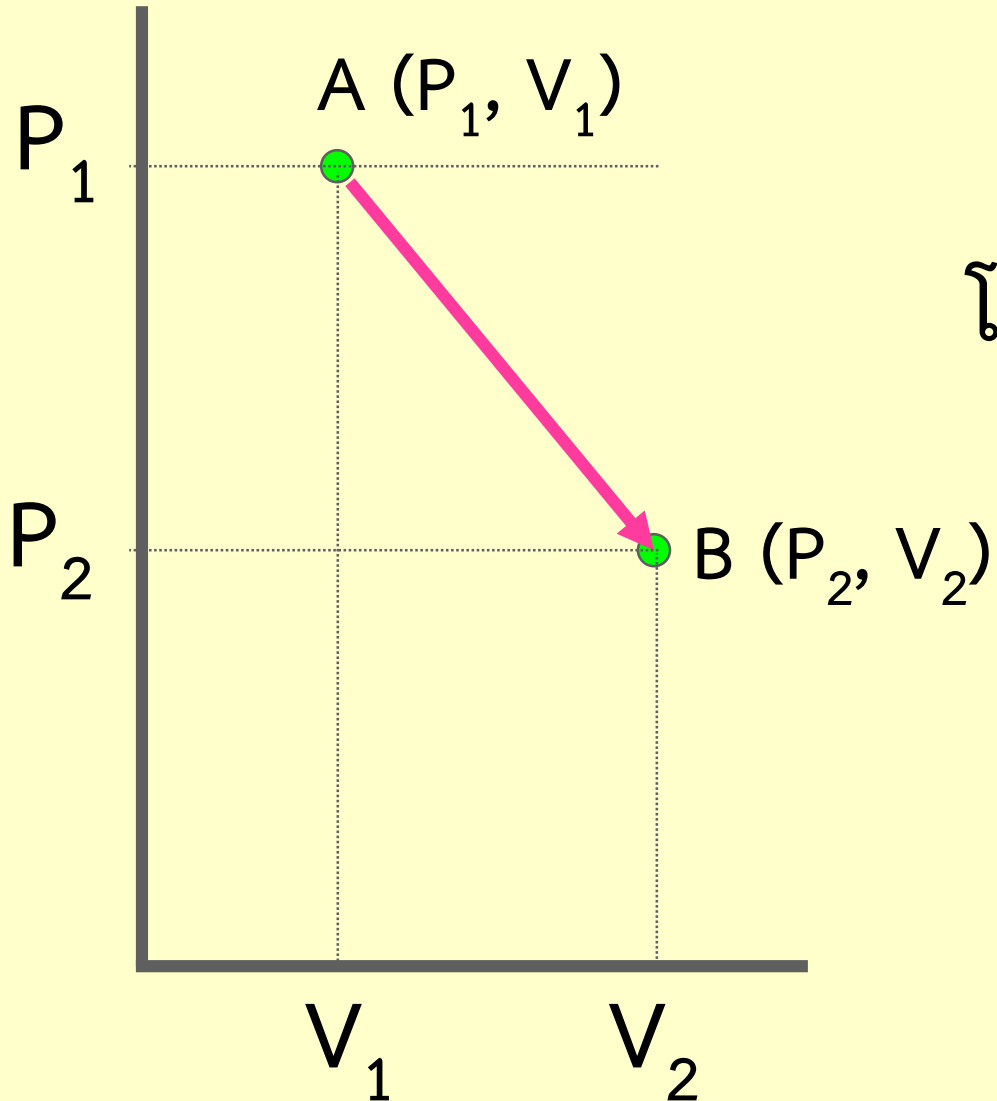
$$= 0.01013 \text{ J} \quad (1 \text{ L atm} = 101.3 \text{ J})$$

การบ้าน

จงคำนวณหาค่างาน (work) ที่ได้ เมื่อทำให้น้ำ 1 โมล
กลายเป็นไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 373 K ความดัน 101.3 kN/m²
กำหนดให้ ความหนาแน่นของ H₂O = 9.583 x 10² kg/m³
และสมมติว่า ไอน้ำ มีพฤติกรรมเป็นแบบ ideal gas
(Ans. 3.10 kJ)

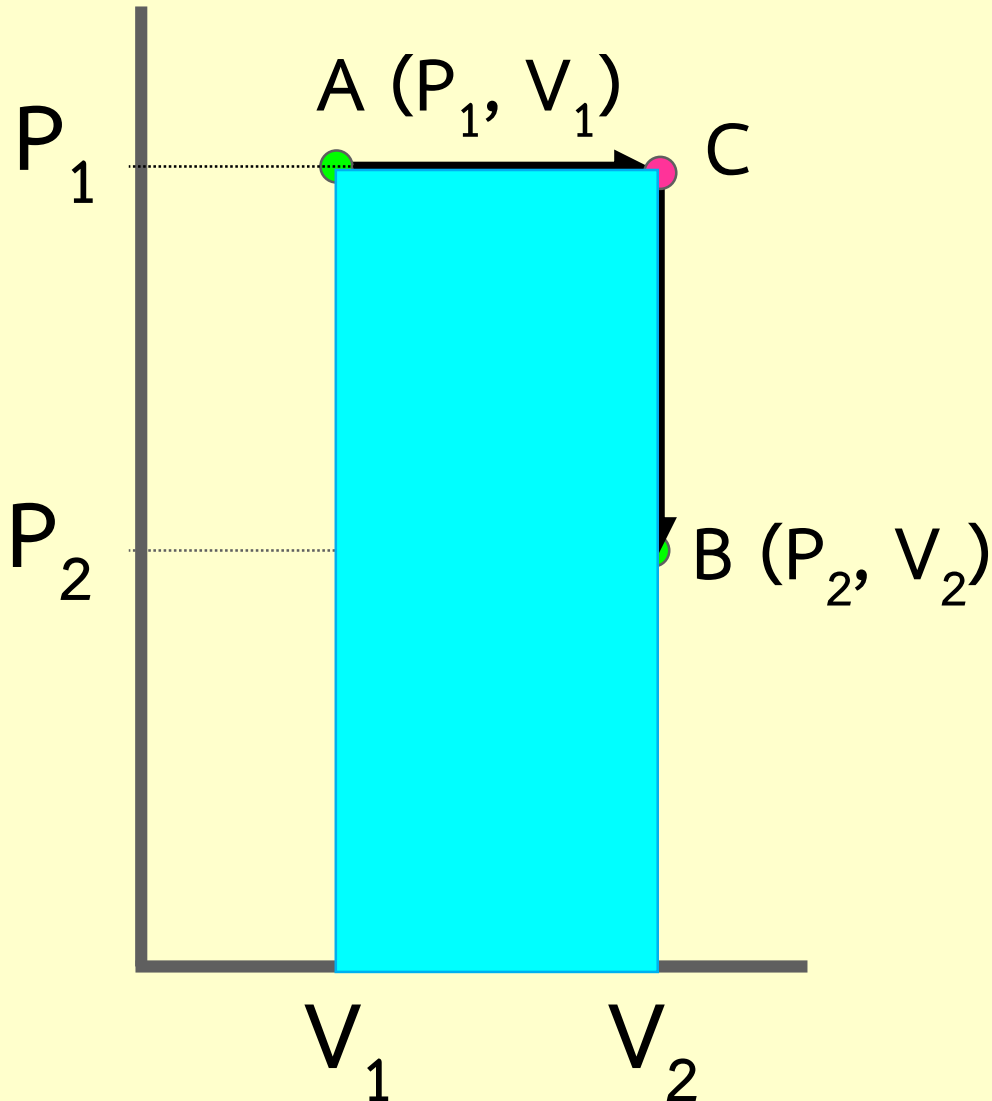
งานเป็นฟังก์ชันสถานะ
(State Function) หรือไม่?

สมมติ: แก๊สในกระบอกสูบเปลี่ยนสถานะด้วยการ
ขยายตัวจาก : $A (P_1, V_1) \longrightarrow B (P_2, V_2)$



โดย - อุณหภูมิคงที่
- ระบบอยู่ในสมดุล
กับความดันภายนอก
นอกตลอดเวลา

แบบที่ 1 เกิด 2 ขั้นตอน: $A \longrightarrow C$ และ $C \longrightarrow B$



จาก $A \longrightarrow C$

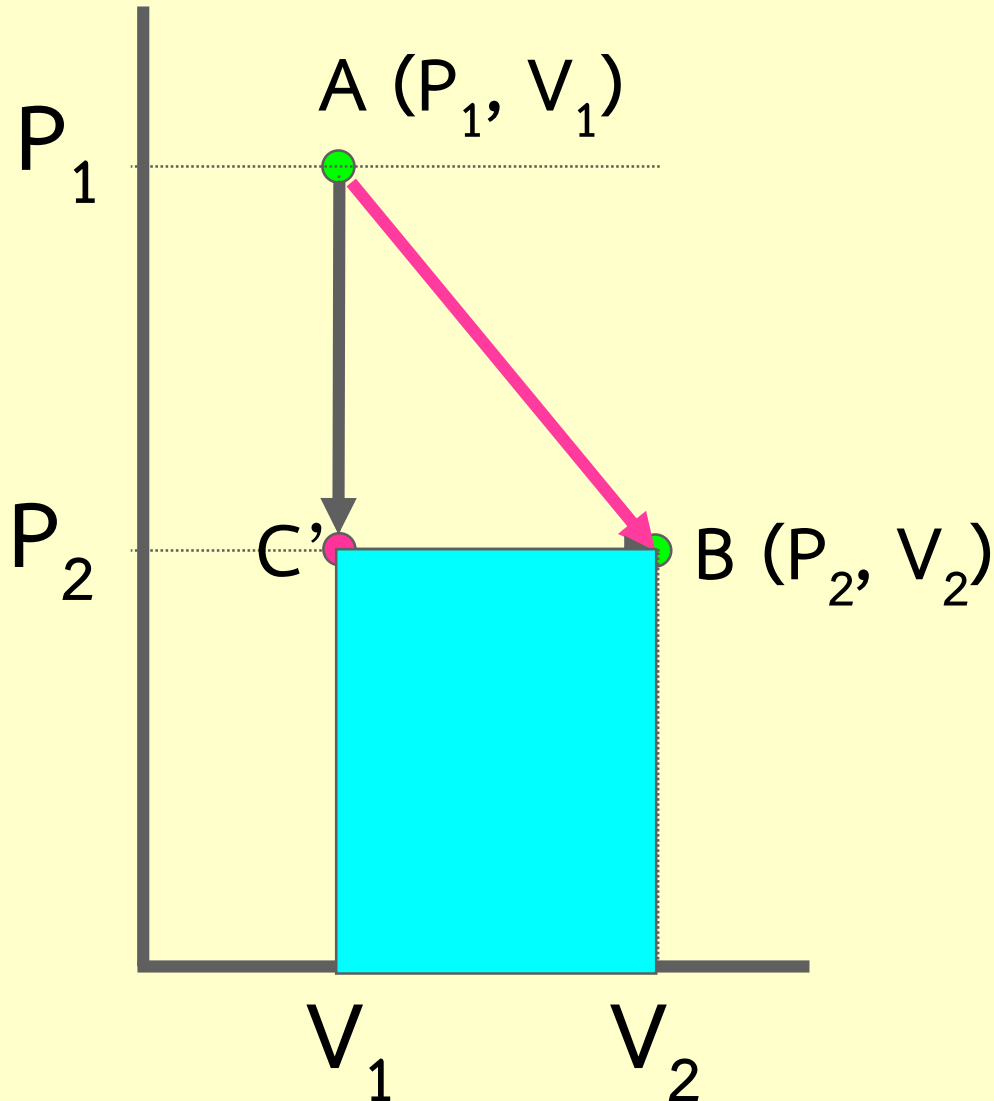
$$\begin{aligned} W_1 &= -P_1(V_2 - V_1) \\ &= -P_1\Delta V \end{aligned}$$

จาก $C \longrightarrow B$

$$\begin{aligned} W_2 &= 0 \text{ (V คงที่)} \\ &= -P_1\Delta V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 \\ &= -P_1\Delta V \end{aligned}$$

แบบที่ 2 เกิด 2 ขั้นตอน: $A \longrightarrow C'$ และ $C' \longrightarrow B$



จาก $A \longrightarrow C'$

$$W'_1 = 0 \text{ (V คงที่)}$$

จาก $C' \longrightarrow B$

$$\begin{aligned} W'_2 &= -P_2(V_2 - V_1) \\ &= -P_2\Delta V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W' &= W'_1 + W'_2 \\ &= -P_2\Delta V \end{aligned}$$

จะเห็นว่า:

W (แบบที่ 1) $\neq$ W' (แบบที่ 2)

ทั้งที่มีจุดเริ่มต้นและจุดสุดท้ายเดียวกัน

$\therefore$ ‘งาน (w) ไม่ใช่ฟังก์ชันสภาวะ’

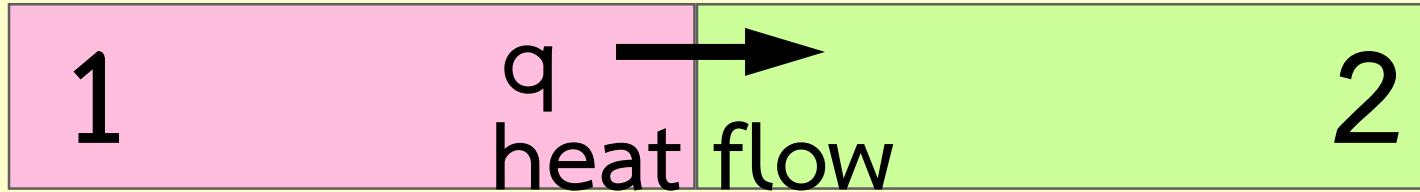
ความร้อน (Heat, q)

ความร้อน คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างระบบหรือระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิต่างกัน

หน่วย : J, kJ, cal หรือ kcal

ความร้อน ‘ไม่ใช่’ ฟังก์ชันสถานะ

$$T_1 > T_2$$



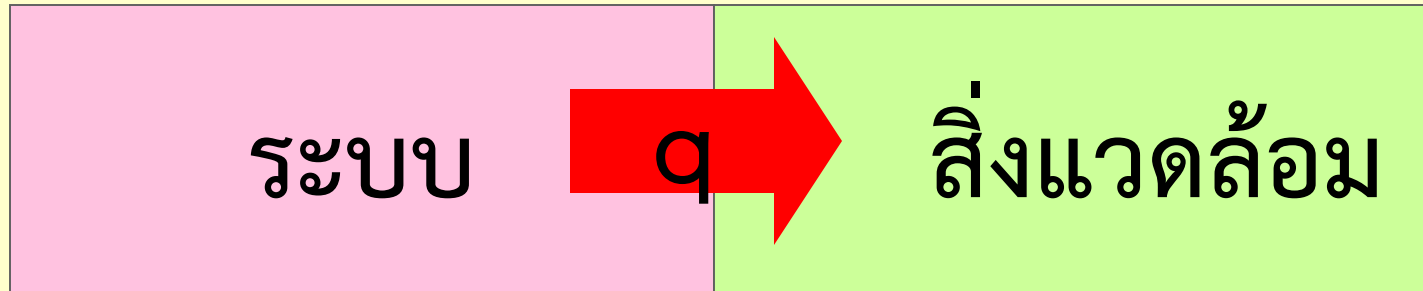
ที่สมดุล :



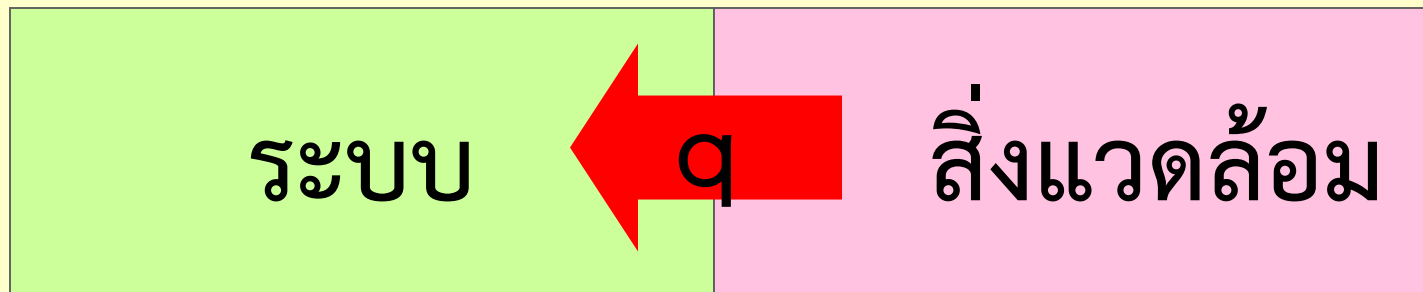
$$T_f$$

โดยที่ $T_1 > T_f > T_2$

ถ้า $T_{\text{ระบบ}} > T_{\text{สิ่งแวดล้อม}}$



ถ้า $T_{\text{ระบบ}} < T_{\text{สิ่งแวดล้อม}}$



พลังงานภายใน (Internal energy, U)

พลังงานภายใน คือ ผลรวมของพลังงานจลน์จาก

- การเคลื่อนที่ (translation), การหมุน (rotation) การสั่น (vibration) ของโมเลกุล
- การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โปรตอน

นิวตรอน

รวมถึงพลังงานศักย์เนื่องจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลและอนุภาคต่างๆ ในโมเลกุล

สำหรับ Monoatomic Ideal Gas ซึ่งหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วย 1 อะตอม

เช่น He, Ne, Ar, Kr เป็นต้น

พลังงานภายในเนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

$$U = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT \quad \text{เมื่อ} \quad n = 1$$
$$PV = nRT$$

$$U \text{ เป็นฟังก์ชันสถานะ : } \Delta U = U_2 - U_1$$

2. กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ (The First Law of Thermodynamics)

ปี คศ. 1850 : Rudolph Clausius

‘The total energy of a system and its surroundings must remain constant, although it may be changed from one form to another’

‘ในกระบวนการใดๆ พลังงานอาจเปลี่ยนรูปได้แต่
จะไม่สูญหายไป หรือเกิดขึ้นใหม่’

ในระบบปิด (Closed system)

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (U) จะขึ้นอยู่กับ
ความร้อน (q) ที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม-
ล้อมและงาน (w) ที่เกิดขึ้นเท่านั้น

ในระบบปิด (Closed system)

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

ถ้าระบบเปลี่ยนแปลง
โดย V คงที่ ตลอดเวลา
แสดงว่า $dV = 0$
ดังนั้น $w = 0$

$$\Delta U = q_v$$

‘กระบวนการไอโซคอริก (Isochoric process)’

$$\Delta U = q_v$$

ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทในกระบวนการที่
ปริมาตร (V) ของระบบไม่เปลี่ยนแปลง

การทดลอง: หา ΔU โดยทำให้ปฏิกิริยาเกิดใน
ภาชนะปิดที่มี V คงที่ (bomb calorimeter)
แล้วหา q_v จากอุณหภูมิ (T) ที่เปลี่ยนแปลง

ในระบบปิด (Closed system)

$$\Delta U = q + w$$

ถ้าปริมาตรของระบบเปลี่ยนแปลง แต่ไม่เกิดการ
ถ่ายเทความร้อน แสดงว่า $q = 0$ ดังนั้น

$$\Delta U = w$$

‘กระบวนการอะไดอาบะติก (Adiabatic process)’

Isolated system

$$\Delta U = w$$

ถ้าสิ่งแวดล้อมเป็นฝ่ายทำงานต่อระบบ งาน (w)
ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็นพลังงานภายใน (U)

การทดลอง: ออกแรงอัดแก๊สในภาชนะที่มีฉนวนหุ้ม
แก๊สจะมีอุณหภูมิสูงขึ้น และพลังงานภายในเพิ่มขึ้น

ในระบบปิด (Closed system)

$$\Delta U = q + w$$

ระบบเปลี่ยนแปลงโดยมีอุณหภูมิคงที่ตลอดเวลา จะ不会有การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน นั่นคือ $\Delta U = 0$ ดังนั้น

$$q = -w$$

‘กระบวนการไอโซเทอร์มอล
(Isothermal process)’

Exp.2 แก๊สชนิดหนึ่งมีปริมาตร 1 L บรรจุอยู่ในกระบอกสูบ
 ซึ่งมีฉนวนหุ้มโดยรอบ ถ้าแก๊สนี้ขยายตัวจนปริมาตรเพิ่มขึ้น
 เป็น 10 L โดยความดันภายนอกมีค่าคงที่เท่ากับ 1 atm
 ตลอดเวลา และถือว่าไม่มี

แรงเสียดทาน

w เป็น ลบ

ระบบเป็นฝ่ายทำงาน
 ปริมาตรระบบเพิ่มขึ้น

1) งาน (w)
 สูตรคำนวณ

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V = -(1 \text{ atm})(10 \text{ L} - 1 \text{ L})$$

$$= - (9 \text{ L atm})(101.3 \text{ J/L atm})$$

$$= - 911.7 \text{ J}$$

2) การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔU) ของระบบ
มีฉนวนหุ้ม = ไม่มีการถ่ายเทความร้อน
= adiabatic process ($q = 0$)

ดังนั้น

ΔU เป็น ลบ
ระบบมีพลังงานภายใน
ลดลง

3) การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔU) ของสิ่งแวดล้อม
จากข้อ 1) ระบบเป็นฝ่ายทำงาน
สิ่งแวดล้อมเป็นฝ่ายรับงาน

$$\begin{aligned}\text{งานที่ระบบให้} &= \text{งานที่สิ่งแวดล้อมได้รับ } (w_{\text{surr}}) \\ &= \text{พลังงานภายในของสิ่งแวดล้อม } (\Delta U_{\text{surr}}) \\ &= + 911.7 \text{ J}\end{aligned}$$

เอนทาลปี (Enthalpy, H)

Chemistry:

- ปฏิกิริยาเคมีมักเกิดขึ้นที่ความดัน (P) คงที่มากกว่าปริมาตร (V) คงที่
- ปริมาณความร้อนที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่เท่ากับการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔU)
- การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบทางเคมีเรียกว่า เอนทาลปี (Enthalpy, H)

ความสัมพันธ์ระหว่าง H กับ U

$$H = U + PV \quad U, P, V \text{ เป็นฟังก์ชันสถานะ}$$

→ H ‘เป็นฟังก์ชันสถานะ’

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH) เมื่อเกิดปฏิกิริยา

เคมี :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \Delta U + P\Delta V + V\Delta P\end{aligned}$$

จากกฎข้อที่ 1: $\Delta U = q + w = q - P\Delta V$

จะได้

$$\begin{aligned}\Delta H &= q - \cancel{P\Delta V} + \cancel{P\Delta V} + V\Delta P \\ &= q + V\Delta P\end{aligned}$$

$$\Delta H = q + V\Delta P$$

ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่ความดันคงที่ $\Delta P = 0$

จะได้

$$\Delta H = q_p$$

โดยที่ q_p เป็นความร้อนที่ถ่ายเทเมื่อความดันคงที่

จากสมการ
$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

สำหรับกระบวนการที่ความดันคงที่ ($\Delta P = 0$) จะได้

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ระบบที่ประกอบด้วย Ideal gas ที่อุณหภูมิคงที่

$$PV = nRT$$

$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT$$

แทนค่าในสมการ $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

จะได้

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$$

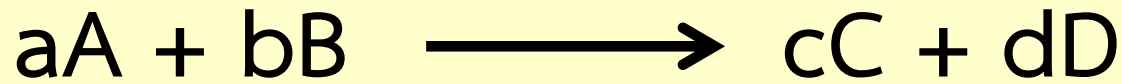
ระบบที่เป็น ของแข็ง & ของเหลว $\Delta(PV) \cong 0$

จะได้

$$\Delta H = \Delta U + \cancel{\Delta(PV)}^0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

พิจารณาปฏิกิริยา



เอนทาลปีต่อโมลของสาร

A, B, C และ D เท่ากับ H_A , H_B , H_C และ H_D

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา

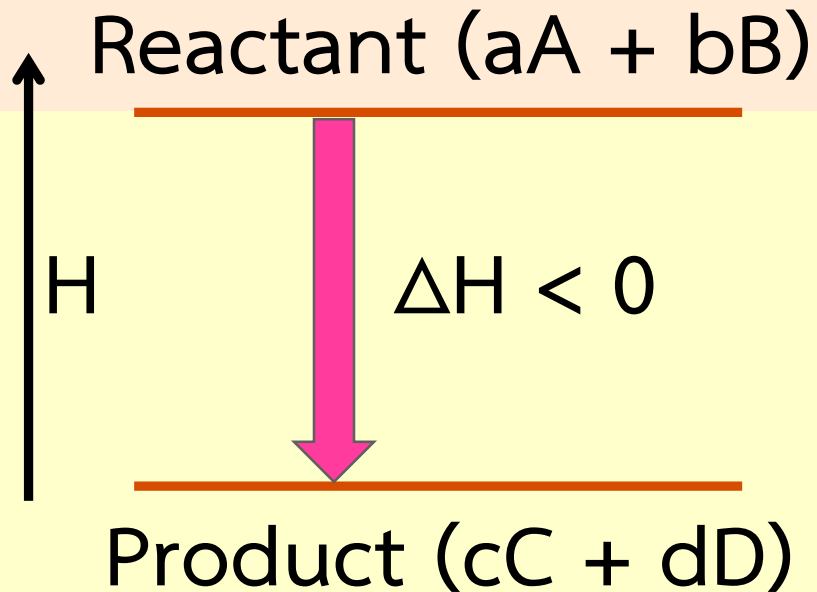
$$\Delta H = cH_c + dH_d - aH_a - bH_b$$

$$\Delta H = (cH_c + dH_d) - (aH_a + bH_b)$$

นั่นคือ

$$\Delta H = \sum H_{\text{prod}} - \sum H_{\text{react}}$$

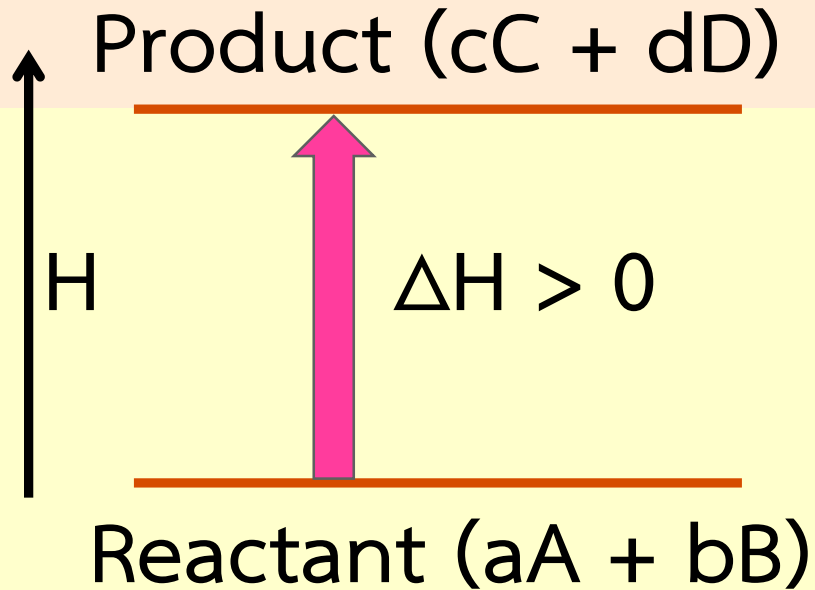
ในการเกิดปฏิกิริยาถ้า



- q เป็น 'ลบ'
- ระบบคายความร้อน
ให้สิ่งแวดล้อม
- ΔH เป็น 'ลบ'

ปฏิกิริยาคายความร้อน

Exothermic reaction



- q เป็น 'บวก'
- ระบบรับความร้อนจากสิ่งแวดล้อม
- ΔH เป็น 'บวก'

ปฏิกิริยาดูดความร้อน

Endothermic reaction

Exp.3 ในการทำให้น้ำแข็ง 1 mol ที่ 0°C หลอมเหลวที่
อุณหภูมิคงที่และความดันคงที่เท่ากับ 1 atm ต้องให้ความร้อน
แก่ระบบ 1,440 cal จงคำนวณ 1) ΔH และ 2) ΔU
กำหนด: ปริมาตรต่อโมลของน้ำแข็ง = 0.0196 L

ปริมาตร

1) คำนวณ

ΔH เป็น บวก
ปฏิกิริยาดูดความร้อน
(endothermic reaction)

84 J

0,025

2) คำนวณ ΔU เมื่อความดันคงที่

จาก $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ หรือ $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$

โดยที่ $\Delta V = V_{(\text{น้ำ})} - V_{(\text{น้ำแข็ง})}$

$$= 0.0180 - 0.0196 = -0.0016 \text{ L/mol}$$

ดังนั้น $P\Delta V = (1 \text{ atm})(-0.0016 \text{ L/mol})$

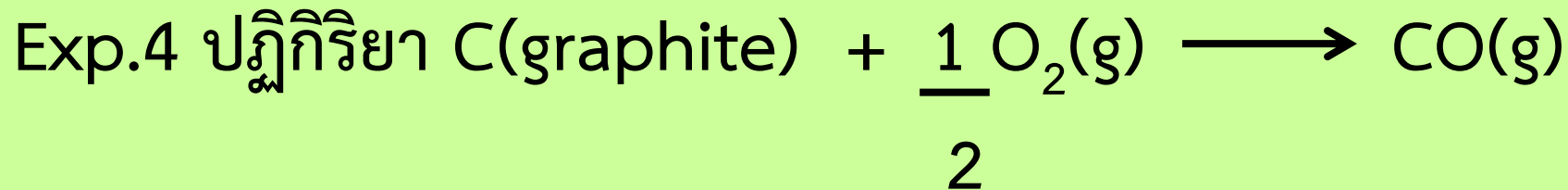
$$= -0.0016 \text{ atm L/mol}$$

$$= -(0.0016 \text{ atm L/mol})(101.3 \text{ J/mol})$$

$$= -0.162 \text{ J/mol}$$

จะได้ $\Delta U = 6,025 - (-0.162) \text{ J/mol} = 6,025.162 \text{ J/mol}$

$$\Delta U = 6.03 \text{ kJ/mol}$$



ที่ 298 K และ 1 atm $\Delta H = -110.42 \text{ kJ}$ จงคำนวณ ΔU

กำหนด: ปริมาตรต่อโมลของแก๊สไฟต์ = 0.0053 L

คำนวณ ΔU เมื่อความดันคงที่

จาก $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

หรือ $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$

โดยที่ $\Delta V = V_{\text{CO}} - (V_{\text{O}_2} + V_{\text{C}})$

ถือว่า V ของแข็งเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ($V_{\text{C}} = 0$)

ดังนั้น $\Delta V = V_{\text{CO}} - V_{\text{O}_2}$

ถ้าถือว่า O_2 และ CO เป็น ideal gas

หา $P\Delta V$ จากการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของแก๊ส

$$\begin{aligned}\Delta n &= n_{CO} - n_{O_2} \\ &= 1 - (1/2) = 1/2 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{จาก } P\Delta V &= (\Delta n)RT \\ &= (1/2 \text{ mol})(0.0083 \text{ kJ/K mol})(298 \text{ K}) \\ &= 1.24 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{คำนวณ } \Delta U &= \Delta H - P\Delta V \\ &= -110.42 - 1.24 \text{ kJ} \\ &= -111.66 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ความจุความร้อน (Heat capacity, C)

ความจุความร้อน คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สารในระบบ มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 K หรือ $1\text{ }^{\circ}\text{C}$

ความจุความร้อนโมลาร์ (molar heat capacity) คือ ความร้อนที่ทำให้สาร 1 โมล มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 K หรือ $1\text{ }^{\circ}\text{C}$

ความจุความร้อน (C): ขึ้นอยู่กับลักษณะของ
กระบวนการเปลี่ยนอุณหภูมิของสาร

$$C = \frac{Dq}{dT}$$

กระบวนการที่ความดัน (P) คงที่

$$C_p = \frac{Dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$C_p = \Delta H = q_p$$

จากกระบวนการที่ความดัน (P) คงที่

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad \text{หรือ} \quad dH = C_p dT$$

อินทิเกรต $\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

ถ้า C_p ไม่ขึ้นกับ T : $H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

กระบวนการที่ปริมาตร (V) คงที่

$$C_v = \frac{Dq_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

$$C_v = \Delta U = q_v$$

สำหรับกระบวนการที่ปริมาตร (V) คงที่

$$C_v = \frac{dU}{dT} \text{ หรือ } dU = C_v dT$$

อินทิเกรต $\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$

ถ้า C_p ไม่ขึ้นกับ T : $U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1)$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

สมการ

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

และ

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

ใช้ได้เฉพาะกรณี ΔT มีค่าน้อยๆ เพราะ C_p และ C_v ค่อนข้างคงที่

ถ้า ΔT มีค่ามาก:

$$C = a + bT + cT^2$$

เมื่อ a , b และ c เป็นค่าคงที่ ($a > b > c$)

กรณี ΔT มีค่ามาก

การคำนวณ ΔS และ ΔU ต้องอินทิเกรต C_p

และ C_v จาก

$$H = U + PV$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

สำหรับ ideal gas: $PV = RT$ เมื่อ $n = 1$

$$C_p = C_v + \frac{d(RT)}{dT}$$

$$C_p = C_v + R \frac{dT}{dT} \quad 1$$

ดังนั้น

$$C_p = C_v + R$$

สำหรับแก๊ส

สำหรับ ของแข็ง & ของเหลว

$$\frac{d(RT)}{dT} \text{ มีค่าน้อยมาก}$$

ดังนั้น

$$C_p \cong C_v$$

Exp.5 จงคำนวณความร้อนที่ต้องใช้เพื่อเพิ่มอุณหภูมิของแก๊สไนโตรเจน 28 g จาก 300 K เป็น 500 K ที่ความดันคงที่
กำหนด: ความจุความร้อนของแก๊สไนโตรเจนในช่วงอุณหภูมินี้เป็นดังนี้ $C_p = 26.99 + 5.90 \times 10^{-3}T \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

แก๊สไนโตรเจน (N_2) 28 g = 1 mol
กระบวนการที่ความดันคงที่

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \Rightarrow \quad q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$q_p = \int_{300}^{500} (26.99 + 5.90 \times 10^{-3}T) dT$$

$$\int dx = x$$

$$\int x dx = \frac{x^2}{2}$$

$$= 26.99(500-300) + \frac{5.90 \times 10^{-3}}{2} \{ (500)^2 - (300)^2 \}$$

$$= 5,398 + 472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$= 5,870 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.87 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Exp.6 แก๊สสมบูรณ์แบบ 2 mol บรรจุในภาชนะขนาด 20 L ที่ปิดสนิท เมื่อได้รับความร้อนจนความดันเปลี่ยนจาก 1 atm ไปเป็น 10 atm โดยภาชนะมีปริมาตรคงที่ 1) w 2) ΔU และ 3) q จะมีค่าเท่าใด

1) คำนวณ w จาก $w = -P_{\text{ext}}\Delta V$

ระบบมีปริมาตรคงที่ $\Delta V = 0$

$$\therefore w = 0$$

2) จาก $\Delta U = q + w$

แต่ $w = 0$

$$\therefore \Delta U = q$$

3) กระบวนการที่ปริมาตรคงที่ คำนวณ ΔU จาก

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{หรือ} \quad \Delta U = C_v \Delta T$$

คำนวณหาอุณหภูมิ (T) โดยใช้ความสัมพันธ์ $PV = nRT$

ที่ $P_1 = 1 \text{ atm}$ และ $V_1 = 20 \text{ L}$ จะได้ $T_1 = 122 \text{ K}$

ที่ $P_2 = 10 \text{ atm}$ และ $V_2 = 20 \text{ L}$ จะได้ $T_2 = 1,219 \text{ K}$

Ideal gas 1 mol มีพลังงานภายใน $U \cong (3/2) RT$

ถ้ามี ideal gas 2 mol จะได้ $U = 3RT$

$$\therefore C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R$$

ดังนั้น

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$= 3R\Delta T$$

$$= 3(0.0083 \text{ kJ } \cancel{\text{K}^{-1}} \text{ mol}^{-1})(1219 - 122 \cancel{\text{K}})$$

$$\Delta U = 27.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U = q = 27.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

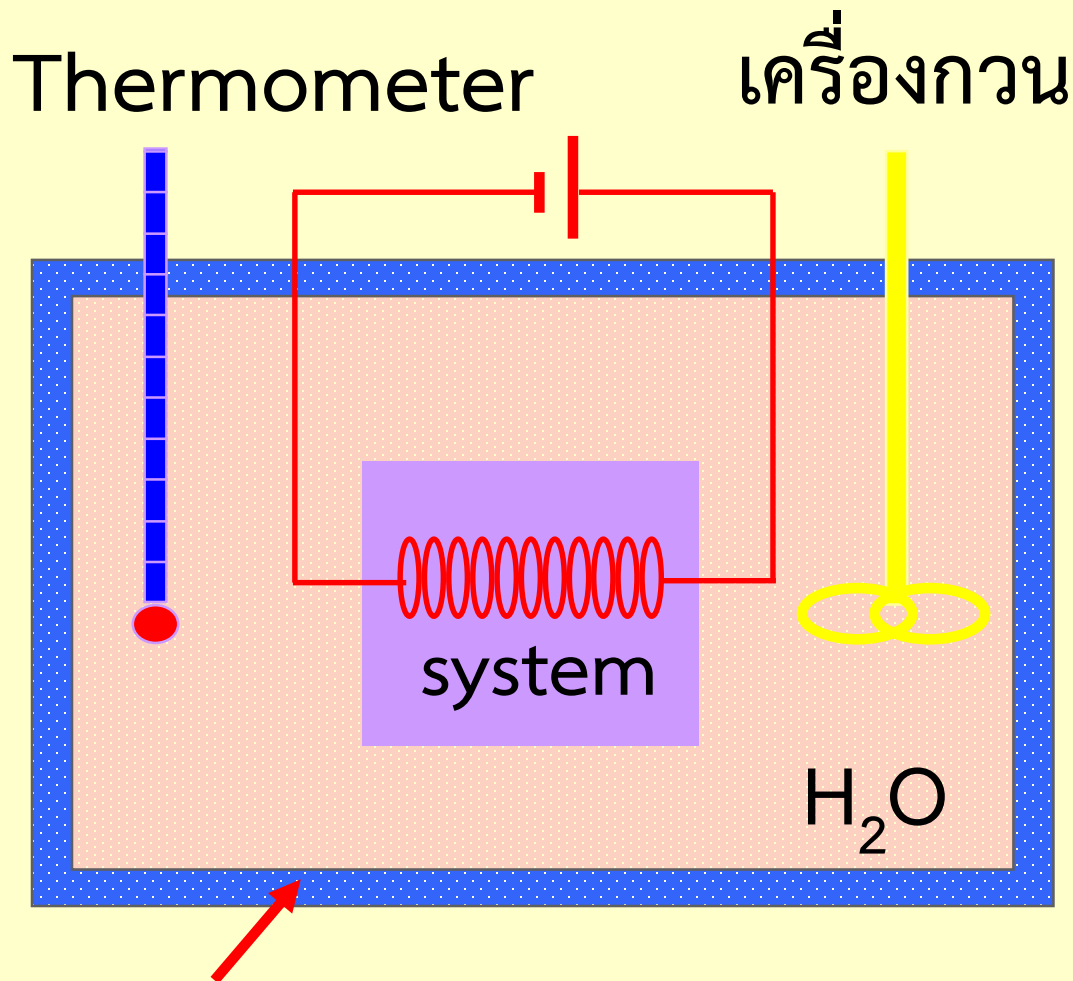
เทอร์โมเคมี (Thermochemistry)

- เทอร์โมเคมี: ศึกษาความร้อนในปฏิกิริยา การเกิดสารละลาย และการเปลี่ยนแปลงสถานะ
- ค่า q และ ΔH ของปฏิกิริยา อ้างอิงจากสภาวะมาตรฐาน ($P = 1 \text{ atm}$ และ $T = 25^\circ\text{C}$)
- เรียก ‘การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน’ standard enthalpy change, ΔH°_{298} หรือ ΔH°)
- สมการเคมีที่มีค่า ΔH กำกับไว้เรียกว่า ‘สมการเทอร์โมเคมี’ (thermochemical equation)

การหาปริมาณความร้อนในปฏิกิริยา

- คาลอริเมทรี (calorimetry): วิธีการหาปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นหรือถูกใช้ไปในปฏิกิริยา
- คาลอริมิเตอร์ (calorimeter): เครื่องมือวัดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แล้วคำนวณหาปริมาณความร้อน
 1. บอมบ์คาลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)
 2. อะไดอาเบติกคาลอริมิเตอร์ (adiabatic calorimeter)
 3. บอลลิสติกบอมบ์คาลอริมิเตอร์ (ballistic bomb calorimeter)

Bomb Calorimeter



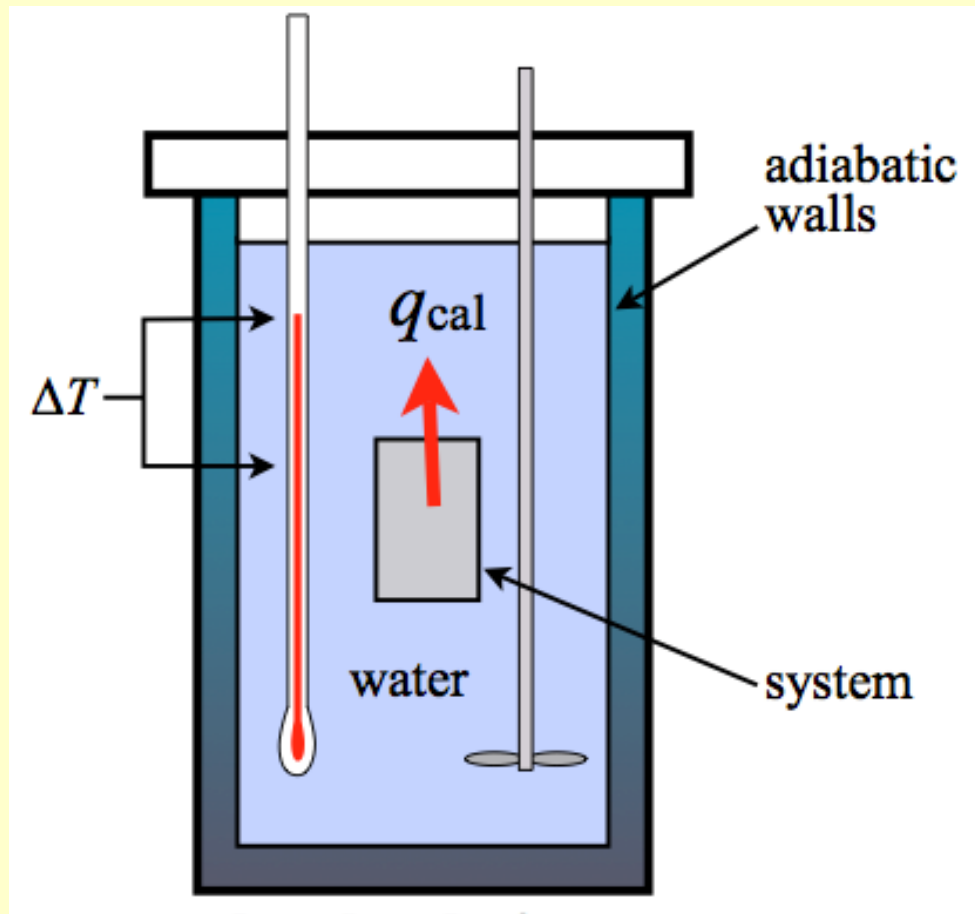
- V คงที่
- T เปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา
- ความร้อนถูกถ่ายเทให้แก่ น้ำหรือถ่ายเทออกจากน้ำ

$$q = \Delta U$$

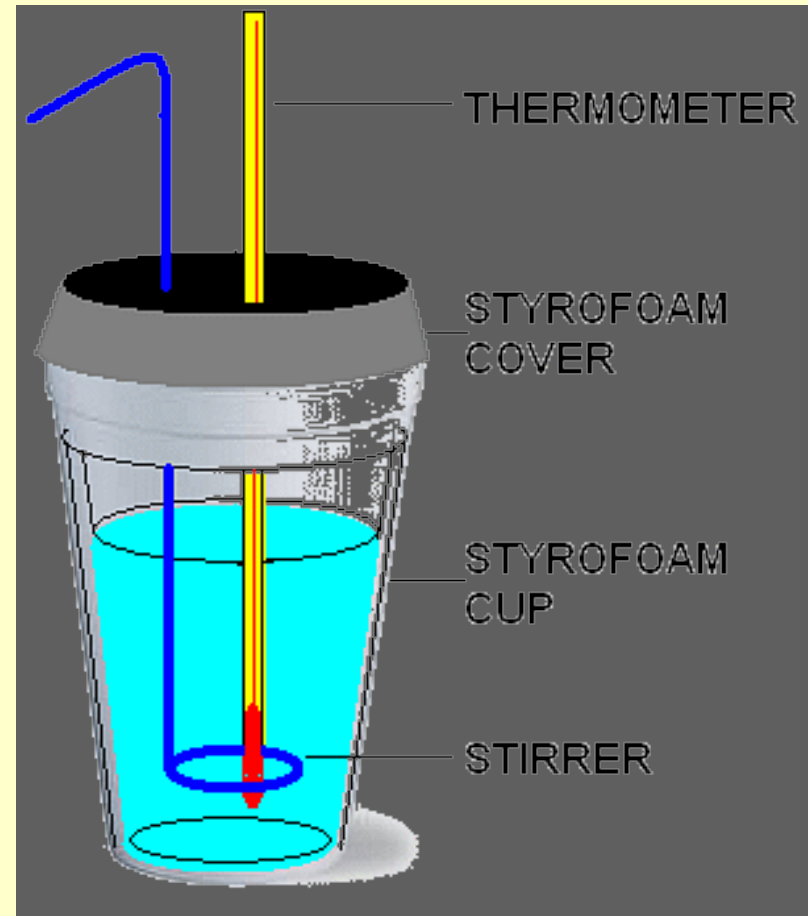
ฉนวน *ตัวบอมบ์ทำจากเหล็กกล้า เพื่อให้ V คงที่ ($W = 0$)

Adiabatic Calorimeter

- ไม่มีการถ่ายเทความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ



<http://ch301.cm.utexas.edu/thermo/thermochemistry/thermochem-all.php>



<http://jr.stryker.tripod.com/gchem/enthalpy.html>

Adiabatic Calorimeter

- วัดความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ก่อนและหลังปฏิกิริยา

- คำนวณปริมาณความร้อน (q) ได้จาก

$$q = ms\Delta T$$

เมื่อ q = ปริมาณความร้อน ($= \Delta H$)

m = มวลของระบบ

s = ความร้อนจำเพาะของระบบ

ΔT = ความแตกต่างของอุณหภูมิ

Ballistic Bomb Calorimeter

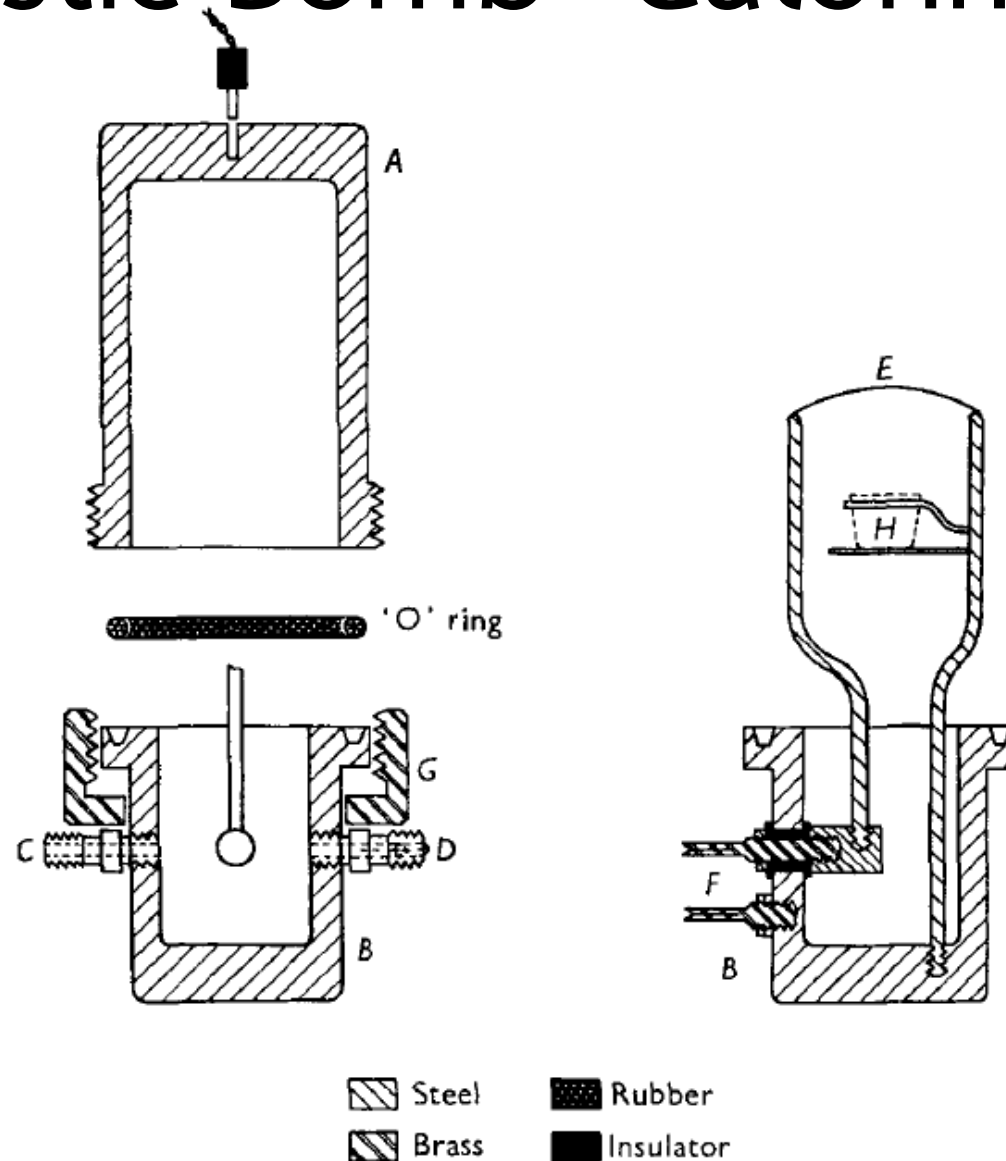


Fig. 1. Diagram of bomb. *A*, upper section of bomb; *B*, lower section of bomb; *C*, oxygen inlet; *D*, Schrader valve; *E*, platinum filament; *F*, electrical connexions; *G*, collar; *H*, crucible.

- บรรจุตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักใน crucible
 - ผูก cotton wire กับลวด platinum แล้วโยง cotton wire ไปสัมผัสกับตัวอย่าง
 - หมุนปิด bomb body แล้วเติมก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ระบบ
 - เสียบ thermocouple
 - ปรับ galvanometer แล้วกด ignite
-
- คำนวณ calorific value
 - คำนวณ metabolizable energy (kcal/g) ของอาหาร (foodstuffs)

H เป็นฟังก์ชันสถานะ

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่ความดันคงที่ $\Delta P = 0$

จะได้

$$\Delta H = q_p$$

โดยที่ q_p เป็นความร้อนที่ถ่ายเทเมื่อความดันคงที่

‘กรณีนี้ความร้อนของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันสถานะ’

$$\Delta H = H_2 - H_1$$



$$\Delta H = \sum H_{\text{prod}} - \sum H_{\text{react}}$$

$\Delta H > 0$: ปฏิกิริยาดูดความร้อน
(Endothermic reaction)

$\Delta H < 0$: ปฏิกิริยาคายความร้อน
(Exothermic reaction)

หา ΔH ของปฏิกิริยาประเภทใดได้บ้าง?

1) ปฏิกิริยาหลายขั้นตอน

กฎของเฮส (Hess' Law): การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

2) ปฏิกิริยาการเกิดสาร

เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of Formation)

3) เอนทาลปีกับพลังงานพันธะ (Bond Energy)

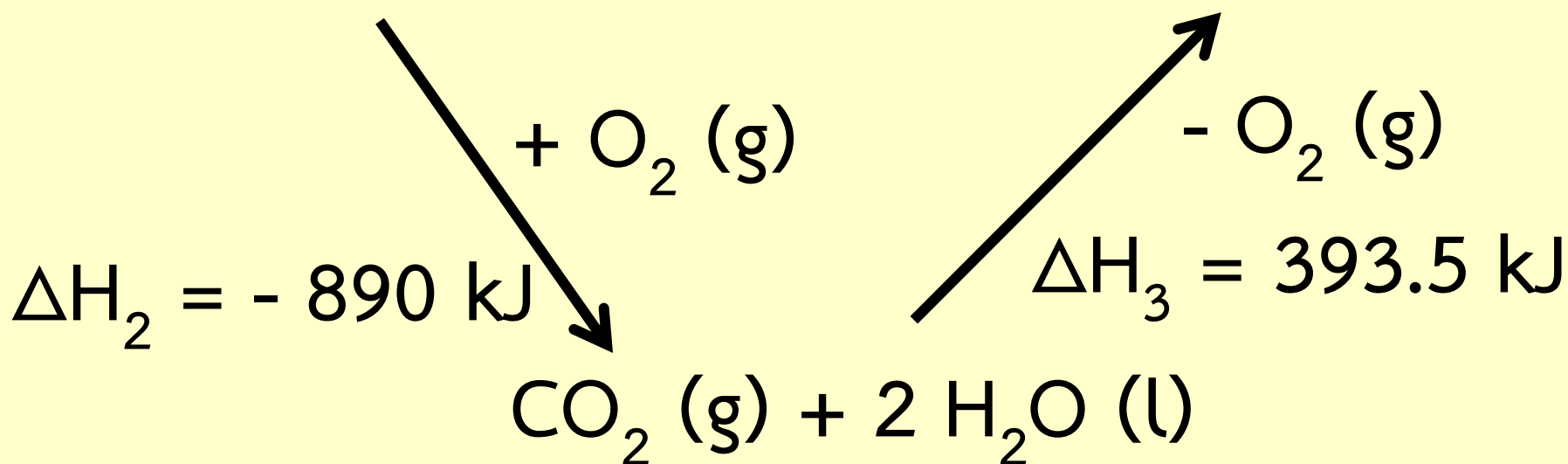
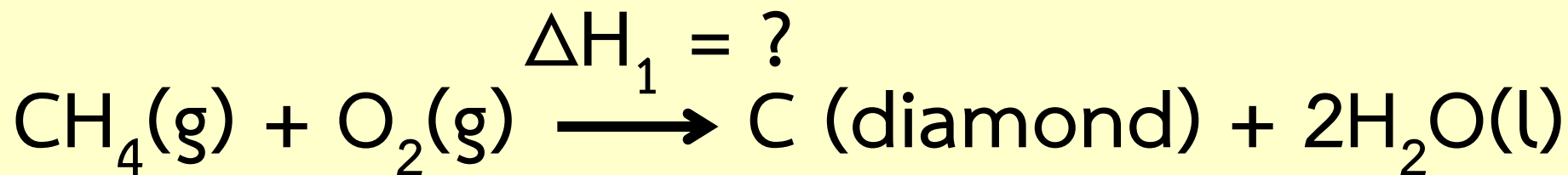
1) กฎของเฮส (Hess' Law)

1) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

2) ถ้ากลับปฏิกิริยา เครื่องหมายของ ΔH จะเปลี่ยนเป็นตรงกันข้าม

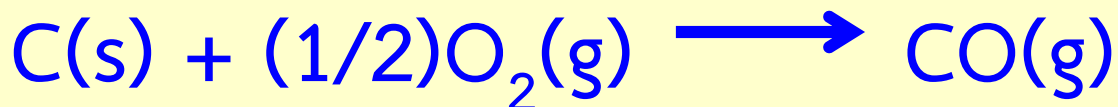
3) ถ้าเพิ่มหรือลดจำนวนโมลของสารในสมการจะต้องเพิ่มหรือลดค่า ΔH โดยการคูณหรือหารด้วยเลขตัวเดียวกัน

ตัวอย่าง: การสังเคราะห์เพชรจากมีเทน



คำตอบคือ $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -890 + 393.5$
 $= -496.5 \text{ kJ}$

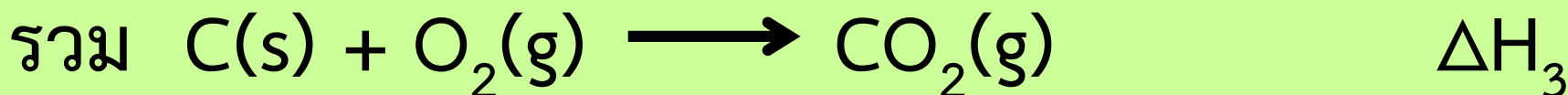
Ex. 7 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



จากข้อมูลต่อไปนี้



วิธีทำ



วิธีทำ (ต่อ)

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

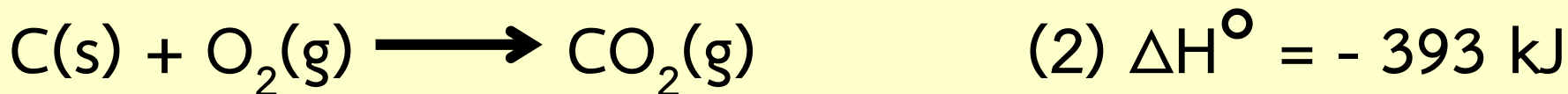
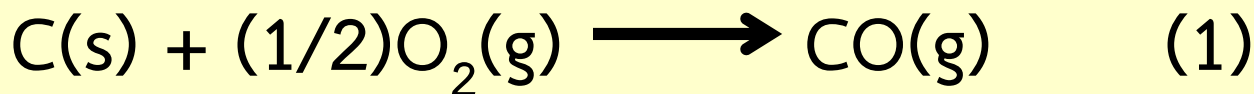
$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = (-393) - (-283) \text{ kJ}$$

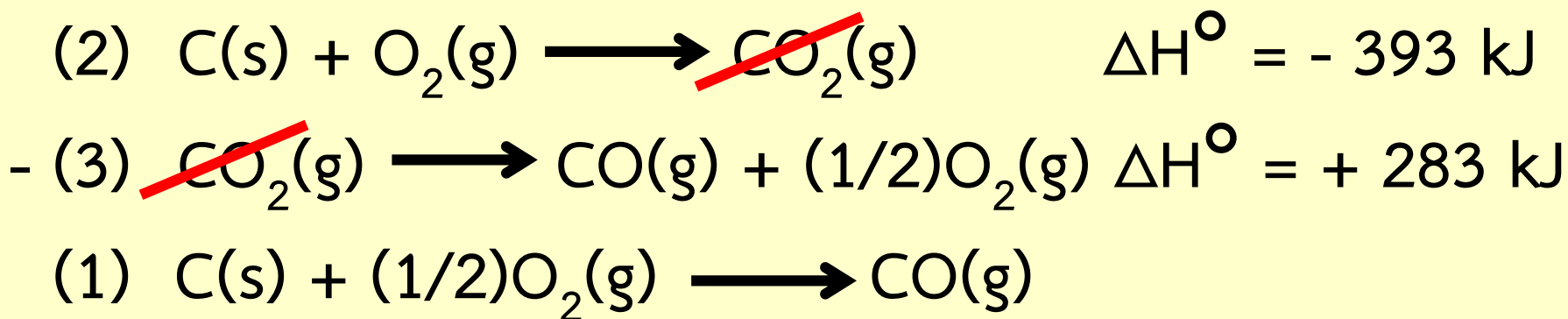
$$\Delta H_3 = -393 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = -283 \text{ kJ}$$

ΔH เป็น ลบ
ปฏิกิริยาคายความร้อน
(exothermic reaction)

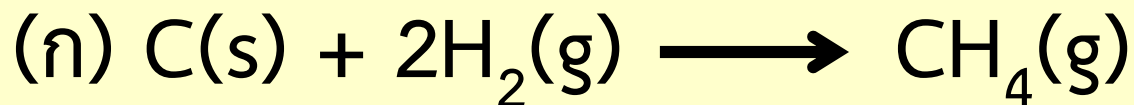


จะเห็นว่า $(1) = (2) - (3)$

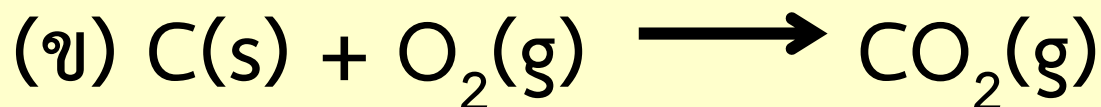


$$\begin{aligned} \therefore \Delta H (1) &= -393 + 283 \text{ kJ} \\ &= -110 \text{ kJ} \end{aligned}$$

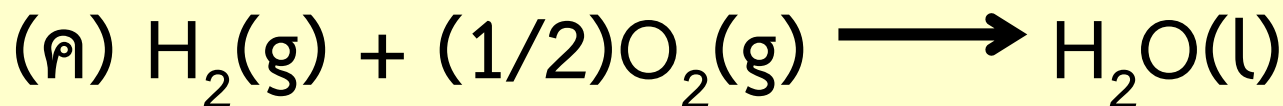
Ex. 8 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



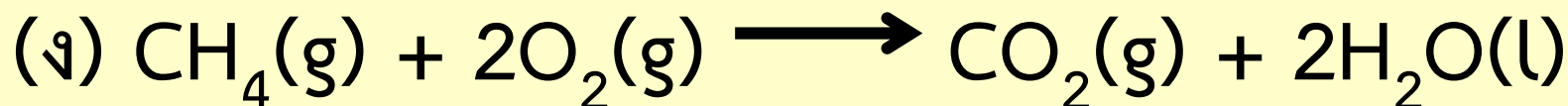
เมื่อกำหนด ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$\Delta H^\circ = - 393 \text{ kJ}$$



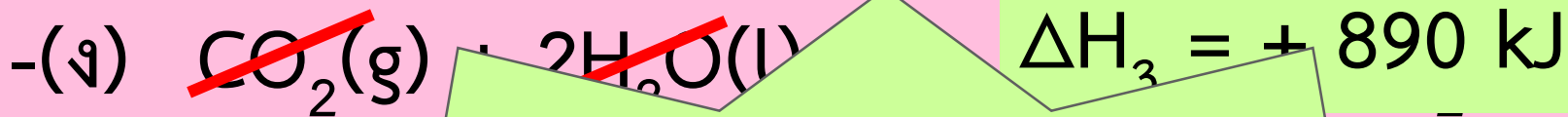
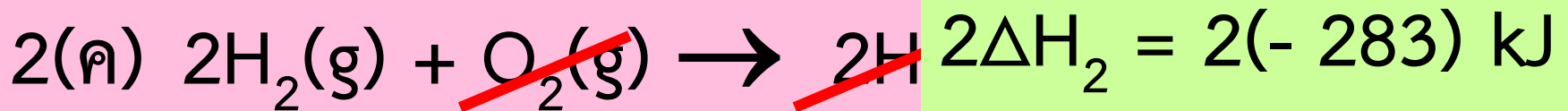
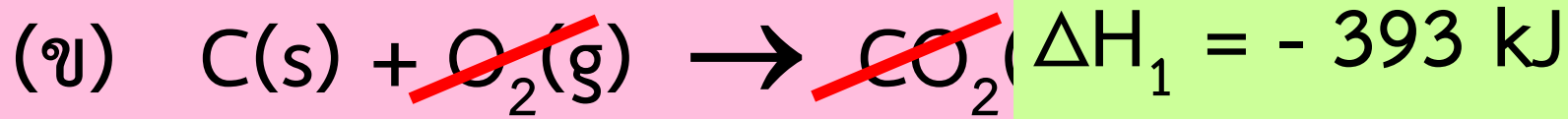
$$\Delta H^\circ = - 285 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ = - 890 \text{ kJ}$$

วิธีทำ

จะเห็นว่า (ก) = (ข) + 2(ค) - (ง)



รวม

ΔH เป็น ลบ

ปฏิกิริยาคายความร้อน

(exothermic reaction)

= -1

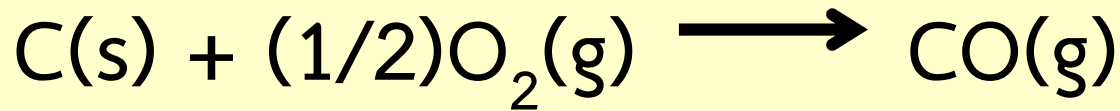
การบ้าน

แบบฝึกหัดข้อ 3

2) เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of formation)

Enthalpy of formation (ΔH_f°): การเปลี่ยนแปลง
เอนทาลปีในปฏิกิริยาการเกิดสารนั้น 1 โมล จากธาตุ
(องค์ประกอบ) ในธรรมชาติที่สภาวะมาตรฐาน

เช่น ปฏิกิริยาการเกิด CO



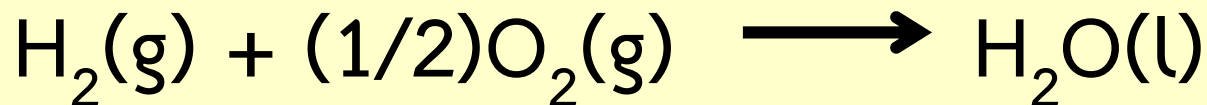
เอนทาลปีของปฏิกิริยา $\Delta H^\circ = -111 \text{ kJ}$

เอนทาลปีของการเกิด CO คือ

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO, gas}) = -111 \text{ kJ/mol}$$

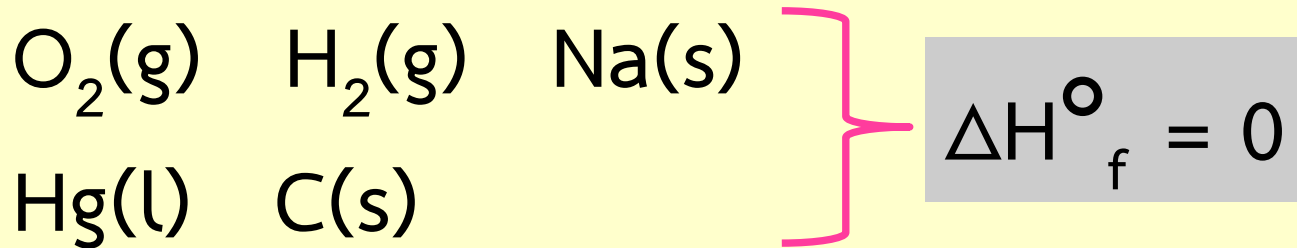
เอนทาลปีของการเกิด H_2O คือ

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = -285 \text{ kJ/mol}$$



ตามนิยามของ ΔH°_f จะถือว่า ธาตุทุกชนิดในสภาพ

ธรรมชาติมี $\Delta H^\circ_f = 0$ เช่น



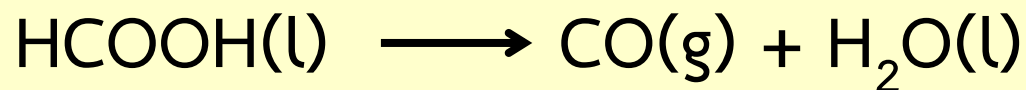
เมื่อทราบค่า ΔH°_f จะสามารถ คำนวณหาเอนทาลปีของปฏิกิริยาใดๆ (ΔH°) ได้จาก

$$\Delta H^\circ = \sum (\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum (\Delta H^\circ_f)_{\text{react}}$$

ตัวอย่างค่าเอนทาลปีของการเกิดสารบางชนิด แสดงใน

ตาราง 8.1

Ex.9 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยาการเกิด



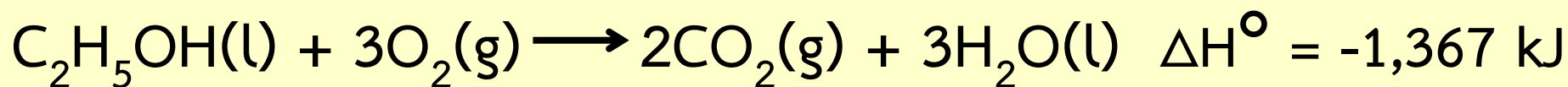
โดยใช้ข้อมูลในตาราง 8.1

วิธีทำ:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{react}} \\ &= \Delta H^\circ_f(\text{CO, g}) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta H^\circ_f(\text{HCOOH, l}) \\ &= -111 + (-285) - (-379) \text{ kJ/mol} \\ &= -17 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Ex. 10 (ในแบบฝึกหัด)

ก) จงคำนวณเอนทาลปีของการเกิดของ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ที่ 25°C โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 8.1 กำหนดเอนทาลปีของการเผาไหม้ของ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ดังนี้



วิธีทำ: $\Delta H^\circ = \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{react}}$

$$-1,367 \text{ kJ} = 2\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$- \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) - 3\Delta H^\circ_f(\text{O}_2, \text{g})$$

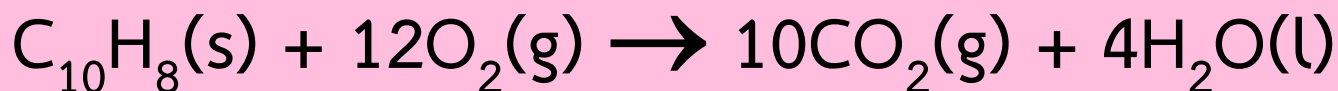
$$-1,367 \text{ kJ} = 2(-393) + 3(-285) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) - 3(0) \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = (-786) + (-855) + 1,367 \text{ kJ} = -274 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -274 \text{ kJ/mol}$$

ข) จงคำนวณเอนทาลปีของการเกิดผลิตภัณฑ์แนฟทาลีน ($C_{10}H_8$) ถ้ากำหนดให้เอนทาลปีของการเผาไหม้เท่ากับ $-5,133 \text{ kJ/mol}$

วิธีทำ: จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแนฟทาลีน



$$\Delta H^\circ = \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{react}}$$

$$- 5,133 \text{ kJ/mol} = 10\Delta H^\circ_f(CO_2, g) + 4\Delta H^\circ_f(H_2O, l) - \Delta H^\circ_f(C_{10}H_8, s) - 12\cancel{\Delta H^\circ_f(O_2, g)}$$

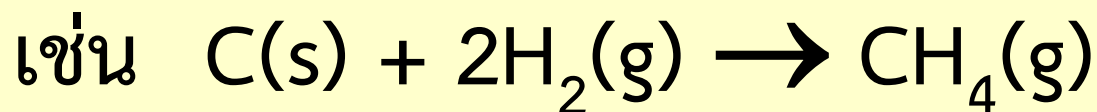
$$- 5,133 \text{ kJ/mol} = 10(-393) + 4(-285) - \Delta H^\circ_f(C_{10}H_8, s)$$

$$\Delta H^\circ_f(C_{10}H_8, s) = 10(-393) + 4(-285) + 5,133 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(C_{10}H_8, s) = +63 \text{ kJ/mol}$$

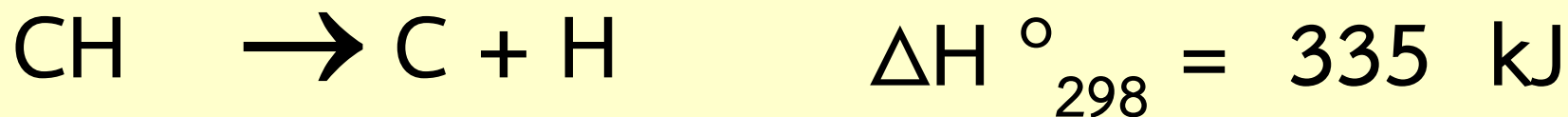
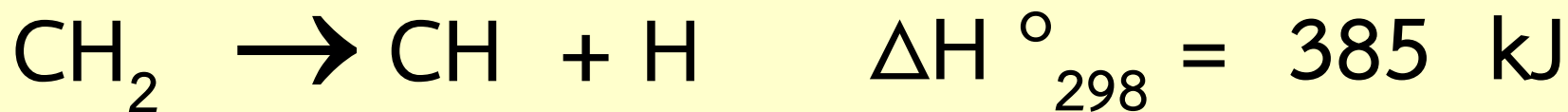
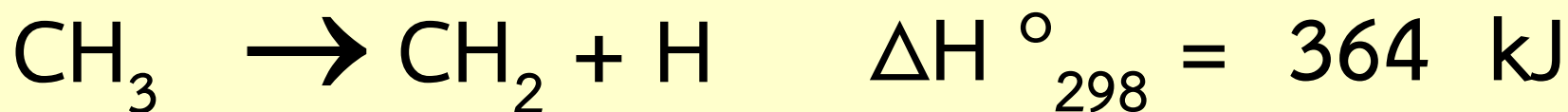
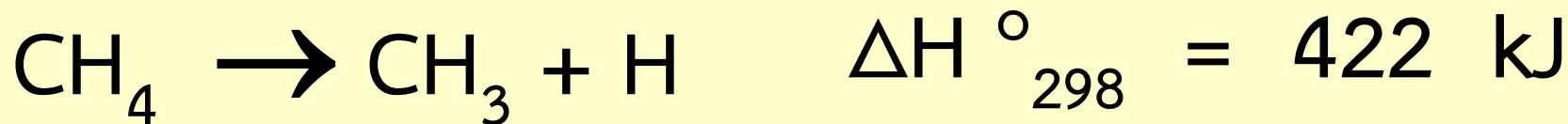
3) เอนทาลปีกับพลังงานพันธะ (Bond Energy)

พลังงานที่ใช้เพื่อเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างอะตอม
เพื่อสลายพันธะของโมเลกุล



มีการสลายพันธะเดิม H – H และสร้างพันธะใหม่ C – H
การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยานี้ เกี่ยวข้องโดย
ตรงกับพลังงานพันธะ

1. เอนทาลปีพันธะสลายตัว (Dissociation bond enthalpy)



2. เอนทาลปีพันธะเฉลี่ย (Average bond enthalpy)

พลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการทำลายพันธะระหว่างคู่
อะตอมใดๆ โดยไม่พิจารณาว่าเป็นโมเลกุลแบบใด



Ex.10 จงคำนวณพลังงานพันธะของพันธะ C – H ในมีเทน กำหนดให้ $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4, \text{g}) = -75 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H^\circ_f(\text{C}, \text{g}) = +717 \text{ kJ/mol}$ และ $\Delta H^\circ_f(\text{H}, \text{g}) = +218 \text{ kJ/mol}$

วิธีทำ: ต้องหา ΔH° ของปฏิกิริยา $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{react}} \\ &= \Delta H^\circ_f(\text{C}, \text{g}) + 4\Delta H^\circ_f(\text{H}, \text{g}) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_4, \text{g}) \\ &= 717 + 4(218) - (-75) \text{ kJ/mol} \\ \Delta H^\circ &= 1664 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

ปฏิกิริยาดูดความร้อน 1664 kJ ไปใช้ในการสลายพันธะ C-H 4 พันธะ

$$\therefore \text{พลังงานพันธะ C - H} = 1664/4 = 416 \text{ kJ}$$

หลักในการคำนวณ ΔH จากค่าเอนทาลปีเฉลี่ย

1. ทำให้สารตั้งต้น (reactants) อยู่ในสภาพที่เป็นอะตอมหรือแก๊ส (ไอ)

พลังงานที่ใช้ คือ พลังงานสลายพันธะ

2. ธาตุในสภาพที่เป็นอะตอมหรือแก๊ส (ไอ) เข้าสร้างพันธะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ (products)

พลังงานที่ให้ คือ พลังงานที่ใช้ในการสร้างพันธะ

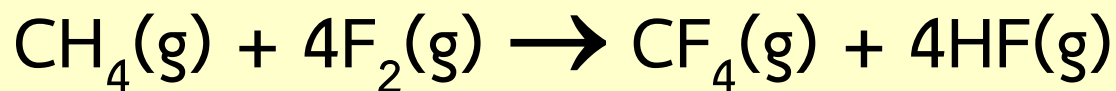
สร้างพันธะ – คายพลังงาน (พลังงานมีค่าเป็นลบ)

สลายพันธะ – ดูดพลังงาน (พลังงานมีค่าเป็นบวก)

‘สร้าง – คาย’

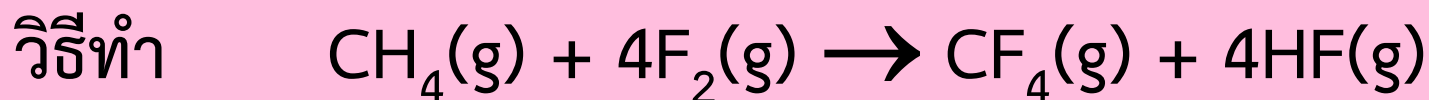
‘สลาย – ดูด’

Ex.10 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา



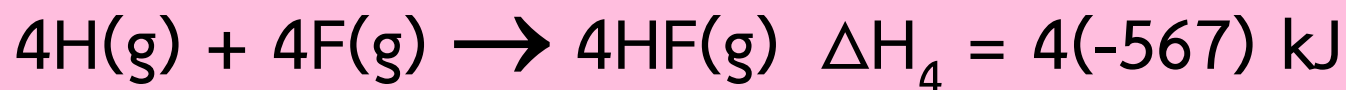
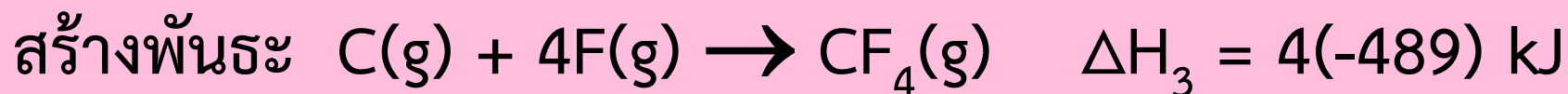
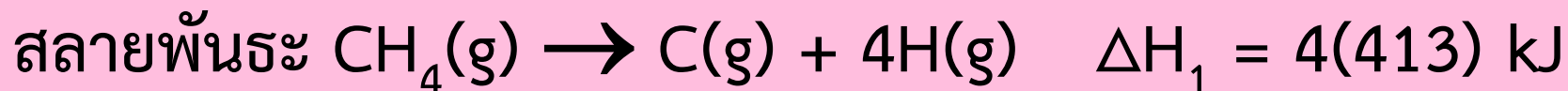
กำหนดพลังงานพันธะดังนี้

C – H 413 kJ F – F 159 kJ C – F 489 kJ H – F 567 kJ



‘สลายพันธะ’

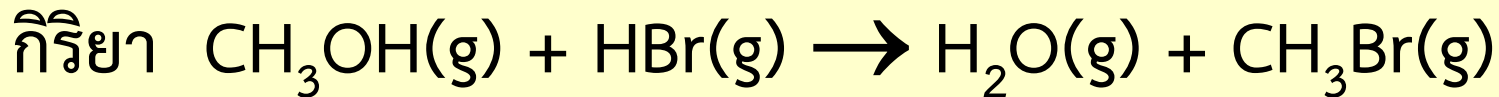
‘สร้างพันธะ’



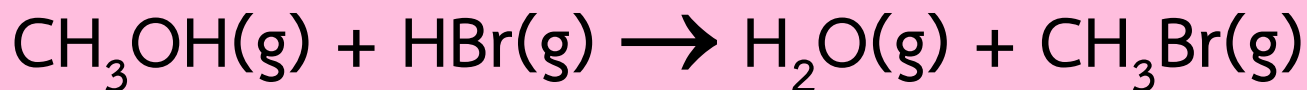
$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{\text{(สลายพันธะ)}} + \Delta H_{\text{(สร้างพันธะ)}} \\ &= 4(413) + 4(159) + 4(-498) + 4(-567) \text{ kJ} \\ &= 1652 + 636 - 1956 - 2268 \text{ kJ} \\ &= -1,936 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Ex. 9 (ในแบบฝึกหัด)

จงใช้ค่าพลังงานพันธะจากตาราง 4.2 คำนวณ ΔH° สำหรับปฏิกิริยา

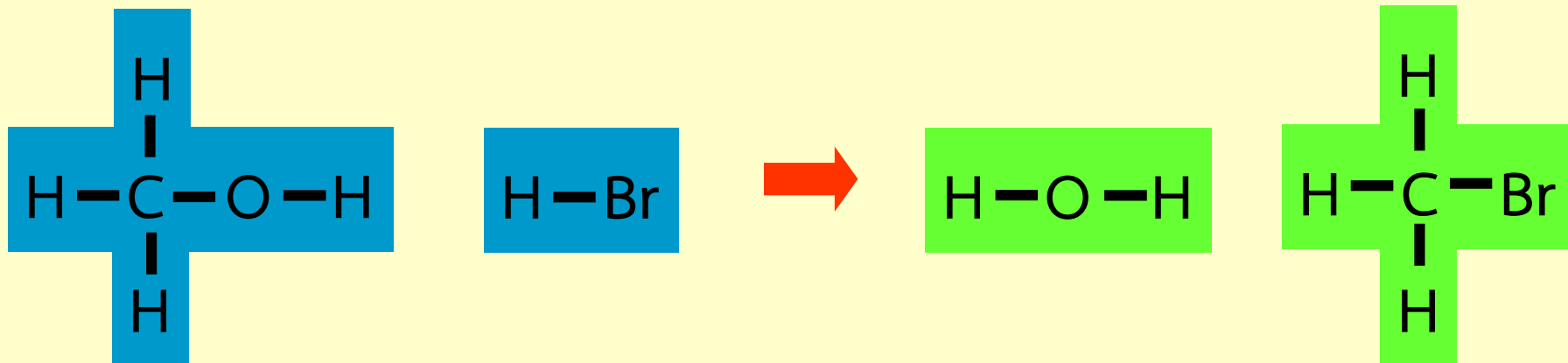


วิธีทำ



‘สลายพันธะ’

‘สร้างพันธะ’



สลายพันธะ

$$3\text{C} - \text{H} = 3(412)$$

$$\text{C} - \text{O} = 360$$

$$\text{O} - \text{H} = 463$$

$$\text{H} - \text{Br} = 366$$

$$\text{รวม} = 2425 \text{ kJ}$$

สร้างพันธะ

$$3\text{C} - \text{H} = 3(-412)$$

$$\text{C} - \text{Br} = -285$$

$$2\text{O} - \text{H} = 2(-463)$$

$$\text{รวม} = -2447 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{(\text{สลายพันธะ})} + \Delta H_{(\text{สร้างพันธะ})}$$

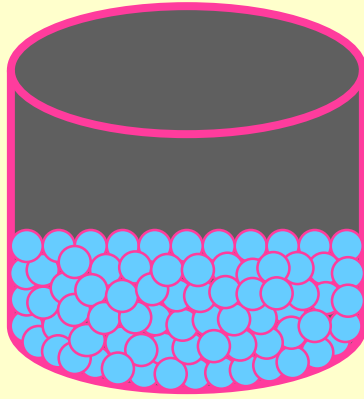
$$\Delta H^\circ = (-2447) + (2425) = -22 \text{ kJ}$$

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง

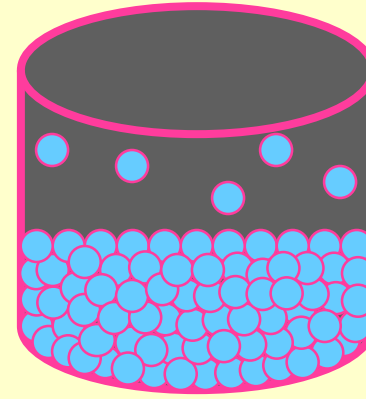
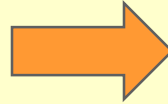
และการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้

- กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์ใช้ระบุทิศทางการเปลี่ยนแปลงของระบบไม่ได้
- ปัจจัยหนึ่งที่ใช้ระบุทิศทางการเปลี่ยนแปลงของระบบ คือ ความไม่เป็นระเบียบของระบบ (Entropy, S)
- กระบวนการหนึ่งๆ จะเกิดขึ้นได้เอง เมื่อ
 1. มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบ
 2. ระบบมีความไม่เป็นระเบียบ (S) สูงขึ้น*

การระเหยของน้ำ



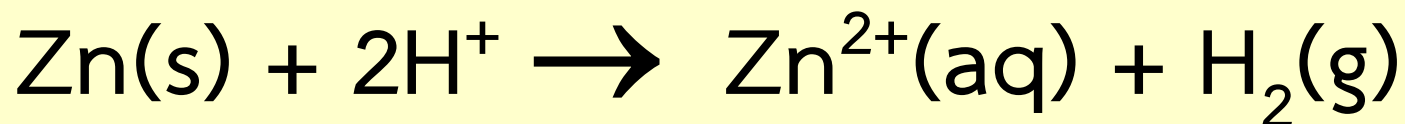
น้ำ



น้ำ + ไอน้ำ

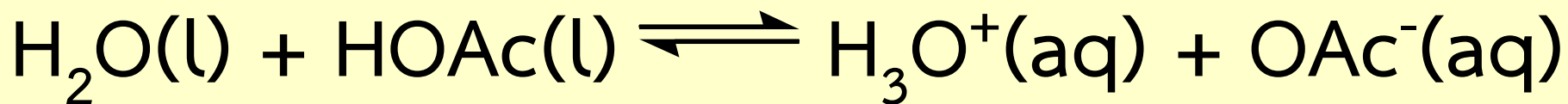
- เกิดได้เองตลอดเวลา
- น้ำดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อม
(พลังงานของระบบเพิ่มขึ้น)
- ความไม่เป็นระเบียบ (S) สูงขึ้น (ของเหลว $\rightarrow$ ไอน้ำ)

ปฏิกิริยาเกิดในทิศทางเดียว เช่น



‘ผันกลับไม่ได้’ (irreversible reaction)

ปฏิกิริยาที่มีโอกาสเกิดไปข้างหน้าและย้อนกลับได้
เท่าๆ กัน เช่น



‘ผันกลับได้’ (reversible reaction) และเป็น
ระบบที่อยู่ในสมดุล

เอนโทรปี (Entropy, S)

- เอนโทรปี คือฟังก์ชันที่ใช้แสดงความไม่เป็นระเบียบของระบบ

- คำนวณเอนโทรปีได้จาก: $dS = \frac{Dq_{\text{rev}}}{T}$

เมื่อ S = เอนโทรปีของระบบ

q_{rev} = ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับ
สิ่งแวดล้อมในกระบวนการที่ผันกลับได้

T = อุณหภูมิ (K)

อินทิเกรตสมการจาก สภาวะ 1 ถึง สภาวะ 2 จะได้

$$\Delta S = \int_{\text{สภาวะ 1}}^{\text{สภาวะ 2}} \frac{Dq_{\text{rev}}}{T}$$

ถ้าระบบเปลี่ยนสภาวะด้วยกระบวนการไอโซเทอร์มอล
(T คงที่) จะได้

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{\text{สภาวะ 1}}^{\text{สภาวะ 2}} Dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

- S เป็นฟังก์ชันสถานะ เช่นเดียวกับ U และ H
- ΔS คำนวณได้จากปริมาณความร้อน (q) ที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ผันกลับได้

ความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของสาร

การกลายเป็นไอ (vaporization): ของเหลว $\leftrightarrow$ ไอ
เกิดที่ ‘จุดเดือด’ (T_b) ของสารนั้น ที่ $P = 1 \text{ atm}$ และ
เป็นกระบวนการผันกลับได้

q_{vap} = ความร้อนแฝง (ΔH_{vap}) ของการกลายเป็นไอ

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อของเหลวกลายเป็นไอ

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

ΔH_{vap} = ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ

T_b = จุดเดือดของสาร

การหลอมเหลว (fusion): ของแข็ง $\leftrightarrow$ ของเหลว
เกิดที่ 'จุดหลอมเหลว' (T_f) ของสารนั้น ที่ $P = 1 \text{ atm}$
และเป็นกระบวนการผันกลับได้

q_{fus} = ความร้อนแฝง (ΔH_{fus}) ของการหลอมเหลว

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อของแข็งเกิดการหลอมเหลว

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f}$$

Ex.13 จงคำนวณ ΔS , ΔU , q และ w สำหรับการกลายเป็นไอของน้ำ 1 mol ที่ 100°C และความดัน 1 atm กำหนดให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอน้ำเท่ากับ 40.6 kJ/mol (สมมติว่าไอน้ำเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบและปริมาตรของน้ำมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาตรของไอน้ำ)

วิธีทำ: $\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$

$$= \frac{40.6 \times 10^3 \text{ J/mol}}{373 \text{ K}} = 108.9 \text{ J/K mol}$$

กระบวนการเกิดที่ P คงที่

$$q_p = \Delta H_{\text{vap}} = 40.6 \text{ kJ/mol}$$

กระบวนการเกิดที่ P คงที่

$$w = -P\Delta V$$

$$= -P(V_{\text{ไ่อ}} - V_{\text{น้ำ}})$$

$$= -PV_{\text{ไ่อ}} \quad (\text{ideal gas: } PV = nRT)$$

$$= -\cancel{P} \underline{nRT} \quad (n = 1 \text{ mol})$$

$$\cancel{P}$$

$$= -RT$$

$$= - (0.00831 \text{ kJ/K mol})(373 \text{ K})$$

$$w = -3.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U = q + w = 40.6 - 3.1 = 37.5 \text{ kJ/mol}$$

ถ้าเป็นกระบวนการไอโซเทอร์มอล

$$\Delta U = 0$$

$$q = -w$$

ถ้าเป็นกระบวนการไอโซเทอร์มอลและผันก

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$$

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (\text{ideal gas: } P = \frac{nRT}{V})$$

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{และ} \quad \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Ex.14 จงคำนวณ ΔH , ΔU และ ΔS เมื่อแก๊สฮีเลียม 1 mol มีความดันเปลี่ยนจาก 1 atm เป็น 0.1 atm ที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ 50°C

วิธีทำ: ideal gas 1 mol ที่อุณหภูมิคงที่

$$PV = RT$$

$$\Delta(PV) = R\Delta T = 0$$

จาก $\Delta H = \Delta U + \cancel{\Delta(PV)}$

$$= \Delta U \quad (\text{ideal gas: } U = (3/2)RT)$$

$$= (3/2) \cancel{R\Delta T}^0$$

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

หา ΔS สำหรับ ideal gas 1 mol ที่อุณหภูมิคงที่

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$= (8.314 \text{ J/K mol}) \ln(1/0.1)$$

$$= 19.15 \text{ J/K mol}$$

ถ้าระบบเปลี่ยนสถานะโดยอุณหภูมิไม่คงที่
การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี หาได้จากความจุความร้อนต่อโมล

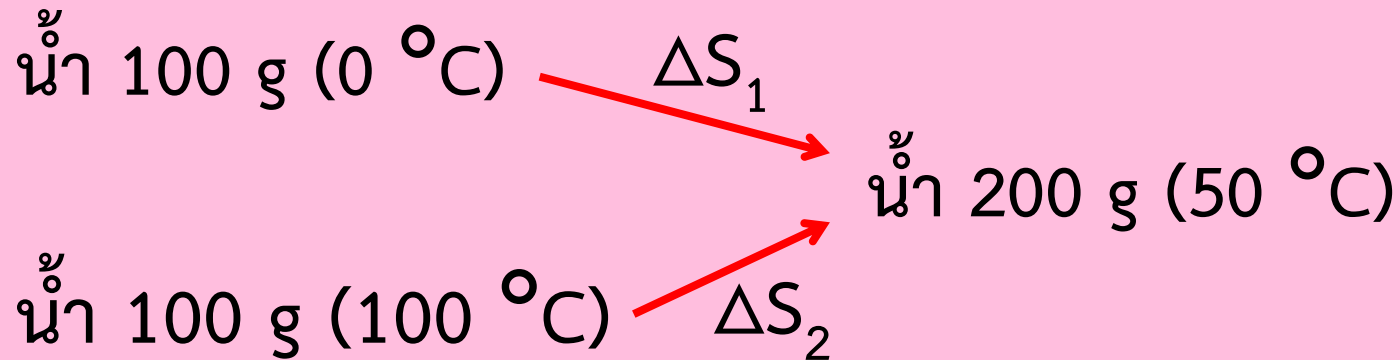
$$Dq_{\text{rev}} = nC dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Dq_{\text{rev}}}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} Dq_{\text{rev}}$$

$$\Delta S = nC \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Ex.15 จงคำนวณ ΔS เมื่อน้ำ 100 g ที่ 0 °C ผสมกับน้ำ 100 g ที่ 100 °C โดยไม่มีการถ่ายเทความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อมเลย
กำหนดให้ความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ 4.18 J/g K

วิธีทำ: พิจารณาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น



$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= \int_{273}^{323} \frac{C_p}{T} dT + \int_{273}^{323} \frac{C_p}{T} dT\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_p &= \text{ความจุความร้อนของน้ำ } 100 \text{ g} \\
 &= (4.18 \text{ J/g K})(100 \text{ g}) \\
 &= 418 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= \int_{273}^{323} \frac{C_p}{T} dT + \int_{273}^{323} \frac{C_p}{T} dT
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \Delta S &= (418 \text{ J/K}) \left(\ln \left(\frac{323}{273} \right) + \ln \left(\frac{323}{273} \right) \right) \\
 &= 10.3 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

แบบฝึกหัดข้อ 13, 14
16, 17, 19

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์ (The Second Law of Thermodynamics)

กระบวนการที่เกิดขึ้นเองและไม่ผันกลับ

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \quad \text{Irreversible}$$

กระบวนการที่ผันกลับได้

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0 \quad \text{Reversible}$$

กระบวนการเกิดในทิศทางตรงข้าม (เกิดเองไม่ได้)

$$\Delta S_{\text{tot}} < 0$$

เมื่อ ΔS_{tot} คือผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ
และสิ่งแวดล้อม

ถ้า ΔS = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ

ΔS_{surr} = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของ
สิ่งแวดล้อม

จะได้

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}}$$

กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์ (The Third Law of Thermodynamics)

- ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของระบบที่อุณหภูมิต่ำ
- เมื่ออุณหภูมิลดลง ระบบใดๆ จะมีความเป็นระเบียบสูงขึ้น หรือ เอนโทรปี (S) ลดลง
- ‘ที่อุณหภูมิ 0 K เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ทุกชนิดในสภาพผลึกสมบูรณ์แบบมีค่าเท่ากับศูนย์’

$$S_0 = 0$$

เอนโทรปีสัมบูรณ์ (Absolute entropy) ของสาร
บริสุทธิ์ที่ T อื่นๆ หาได้จากการอ้างอิงกับค่า S_0

การคำนวณ S ของสารใดๆ ที่อุณหภูมิ T

จากกฎข้อที่ 2: $\Delta S = S_T - S_0 = \frac{Dq_{\text{rev}}}{T}$

จากกฎข้อที่ 3: $S_0 = 0$

$$S_T = \int_0^T \frac{Dq_{\text{rev}}}{T}$$

สาร 1 โมล ที่ความดันคงที่ $Dq_{\text{rev}} = dH = C_p dT$

$$\therefore S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

หา S_T โดย:

- อินทิเกรตสมการ (ต้องทราบค่า C_p หรือ C_p ในเทอมของ T)

- เขียนกราฟระหว่าง C_p/T กับ T

$S_T =$ พท. ใต้กราฟจาก 0 ถึง T

- การคำนวณเกี่ยวกับเอนโทรปีใดๆ จะใช้ค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์ที่ $T = 298 \text{ K}$ และ $P = 1 \text{ atm}$ (ตาราง 8.2)

- จากตาราง 8.2

- S°_{298} หรือ S° ของ $\text{gas} > \text{liquid} > \text{solid}$

- S° มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักอะตอม

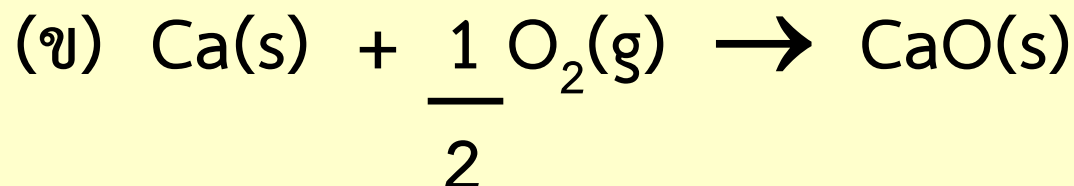
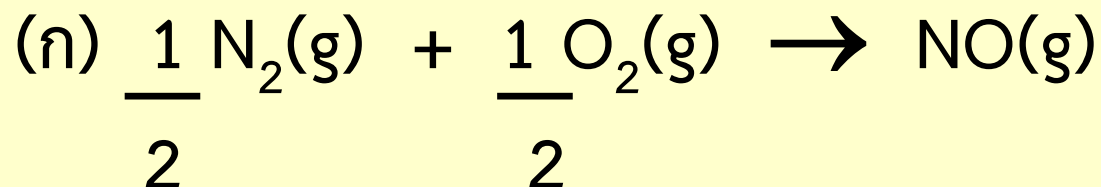
การคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยา
เคมีใดๆ



$$\Delta S^\circ = cS^\circ(C) + dS^\circ(D) - aS^\circ(A) - bS^\circ(B)$$

$$\Delta S^\circ = (\sum S^\circ)_{\text{prod}} - (\sum S^\circ)_{\text{react}}$$

Ex.17 จงคำนวณ ΔS° สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



โดยใช้ข้อมูลจากตาราง 8.2

วิธีทำ: $(\sum S^\circ)_{\text{prod}} - (\sum S^\circ)_{\text{react}}$

$$\begin{aligned} (ก) \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{NO}, \text{g}) - (1/2)S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - (1/2)S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 211 - (1/2)(192) - (1/2)(205) \\ &= 12.5 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{J}) \quad \Delta S^\circ &= \frac{(\sum S^\circ)_{\text{prod}}}{\text{}} - (\sum S^\circ)_{\text{react}} \\
 &= S^\circ(\text{CaO}, s) - S^\circ(\text{Ca}, s) - (1/2)S^\circ(\text{O}_2, g) \\
 &= 40 - 42 - (1/2)(205) \\
 &= -104.5 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

เอนโทรปีกับทิศทางของปฏิกิริยาเคมี

- ทิศทางของปฏิกิริยาทำนายจาก ΔS_{tot}
- จากกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์
 - กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและไม่ผันกลับ

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \quad \text{Irreversible}$$

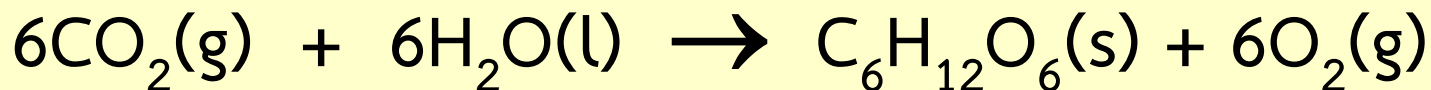
- กระบวนการที่ผันกลับได้

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0 \quad \text{Reversible}$$

- กระบวนการที่เกิดขึ้นเองไม่ได้

$$\Delta S_{\text{tot}} < 0$$

Ex.18 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ด้วยแสงเกิดขึ้นดังสมการ



ปฏิกริยานี้เกิดขึ้นได้เองที่สภาวะมาตรฐานหรือไม่ กำหนดให้

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = -1,273 \text{ kJ/mol} \text{ และ}$$

$$S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = 212 \text{ J/K mol}$$

วิธีทำ: ปฏิกริยาเกิดได้เอง $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ($\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S^\circ + S_{\text{surr}}$)

$$\Delta S^\circ = \boxed{S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6S^\circ(\text{O}_2, \text{g})} \quad (\sum S^\circ)_{\text{prod}}$$
$$\boxed{- 6S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 6S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})} \quad - (\sum S^\circ)_{\text{react}}$$

$$= 212 + 6(205) - 6(214) - 6(70)$$

$$= -262 \text{ J/K}$$

$$\Delta H^\circ = \boxed{\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, s) + 6\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, g)} \quad (\Sigma \Delta H^\circ)_{\text{prod}} \\ \boxed{- 6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) - 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)} \quad - (\Sigma \Delta H^\circ)_{\text{react}}$$

$$= -1,273 + 6(0) - 6(-393) - 6(-285)$$

$$= 2,795 \text{ kJ} \quad (\Delta H^\circ \text{ เป็น } + \text{ ระบบรับความร้อน})$$

$$\therefore \text{สิ่งแวดล้อมคายความร้อน} = 2,795 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{\Delta H_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} = \frac{(-2,795 \text{ kJ})}{298 \text{ K}} = -9,379 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S^\circ + \Delta S_{\text{surr}} \\ = -262 + (-9,379) = -9,641 \text{ J/K}$$

เอนโทรปีรวมมีค่าลดลง $\therefore$ ปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้

พลังงานอิสระ (Free Energy)

- การทำนายทิศทางของปฏิกิริยาจาก ΔS_{tot} ไม่สะดวก

- J. W. Gibbs กำหนด พลังงานอิสระกิบส์
Gibbs free energy:

$$G = H - TS$$

H, S และ T เป็นฟังก์ชันสถานะ

→ G เป็นฟังก์ชันสถานะ

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

กระบวนการที่เกิดที่อุณหภูมิคงที่:

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

การทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาจาก ΔG

$\Delta G < 0$ ปฏิกิริยาเกิดได้เอง

$\Delta G = 0$ ระบบอยู่ในสมดุล (ผันกลับได้)

$\Delta G > 0$ ปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้ (หรือเกิดเองได้
แต่ในทิศทางย้อนกลับ)

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

- (ก) $\Delta H < 0$ และ $\Delta S > 0$ จะได้ $\Delta G < 0$ (ปฏิกิริยาเกิดตัวเอง)
- (ข) $\Delta H > 0$ และ $\Delta S < 0$ จะได้ $\Delta G > 0$ (ปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้)
- (ค) $\Delta H > 0$ และ $\Delta S > 0$ จะได้ $\Delta G < 0$ เมื่อ $|T\Delta S| > |\Delta H|$
- (ง) $\Delta H < 0$ และ $\Delta S < 0$ จะได้ $\Delta G < 0$ เมื่อ $|\Delta H| > |T\Delta S|$
- (จ) $\Delta H = T\Delta S$ จะได้ $\Delta G = 0$ (ระบบอยู่ในสมดุล)

Ex.19 กระบวนการ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ เกิดขึ้นได้เองที่อุณหภูมิ
เท่าใด กำหนดให้: $\Delta H = 40.6 \text{ kJ}$

$$\Delta S = 108.7 \text{ J/K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

วิธีทำ: กระบวนการเกิดได้เองเมื่อ $\Delta G < 0$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

ที่สภาวะสมดุล $\Delta G = 0$

ดังนั้น $\Delta H = T\Delta S$

$$T = \Delta H / \Delta S = (40.6 \times 10^3 \text{ J}) / (108.7 \text{ J/K})$$

$$T = 373 \text{ K}$$

กระบวนการเกิดได้เองเมื่อ $\Delta G < 0$ โดยที่ $\Delta H > 0$ และ $\Delta S > 0$

แสดงว่า $|T\Delta S| > |\Delta H|$ ดังนั้น $T > 373 \text{ K}$

พลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐาน

- สัญลักษณ์ ΔG°_{298} หรือ ΔG°
- พลังงานอิสระของการเกิด (free energy of formation)

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

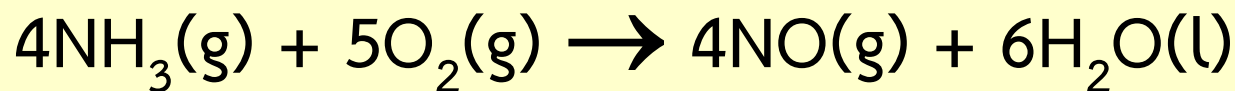
ΔG°_f = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในปฏิกิริยาการเกิดสารบริสุทธิ์ 1 โมล (ตารางที่ 8.3)

คำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในปฏิกิริยาใดๆ ได้
จาก

$$\Delta G^\circ = (\sum \Delta G^\circ_f)_{\text{prod}} - (\sum \Delta G^\circ_f)_{\text{react}}$$

ใช้ ΔG° ทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่จำเป็นต้องทราบ ΔH° หรือ ΔS°

Ex.20 ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเกิดขึ้นได้เองที่สภาวะมาตรฐานหรือไม่



ใช้ข้อมูลในตารางที่ 8.3

วิธีทำ: ปฏิกิริยาเกิดได้เองเมื่อ $\Delta G < 0$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= (\sum \Delta G^\circ_f)_{\text{prod}} - (\sum \Delta G^\circ_f)_{\text{react}} \\&= 4\Delta G^\circ_f(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\&\quad - 4\Delta G^\circ_f(\text{NH}_3, \text{g}) - 5\Delta G^\circ_f(\text{O}_2, \text{g}) \\&= 4(87) + 6(-237) - 4(-16) - 5(0) \\&= -1,010 \text{ kJ} \\&\Delta G^\circ \text{ เป็น } (-) \therefore \text{ปฏิกิริยาเกิดได้เอง}\end{aligned}$$

แบบฝึกหัดข้อ 15, 20, 21, 23