

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 แต่เปลี่ยนแปลงได้
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. กำหนดฟังก์ชันสถานะอย่างน้อย 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  $P_2 = 10 \text{ atm}$ ,  $V_2 = 4.48 \text{ L}$ ,  $T_2 = 546 \text{ K}$

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

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

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

# ตัวแปรสถานะแบ่งเป็น 2 ประเภท

1. Extensive Variable: ตัวแปรหรือสมบัติที่**ขึ้นอยู่กับขนาดของระบบ** เช่น มวล ( $m$ ) ปริมาตร ( $V$ ) ความร้อน ( $q$ ) พลังงานภายใน ( $U$ ) เอนโทรปี ( $S$ ) เอนทาลปี ( $H$ ) เป็นต้น

2. Intensive Variable: ตัวแปรหรือสมบัติที่**ไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของระบบ** 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

$$w = f \times l$$

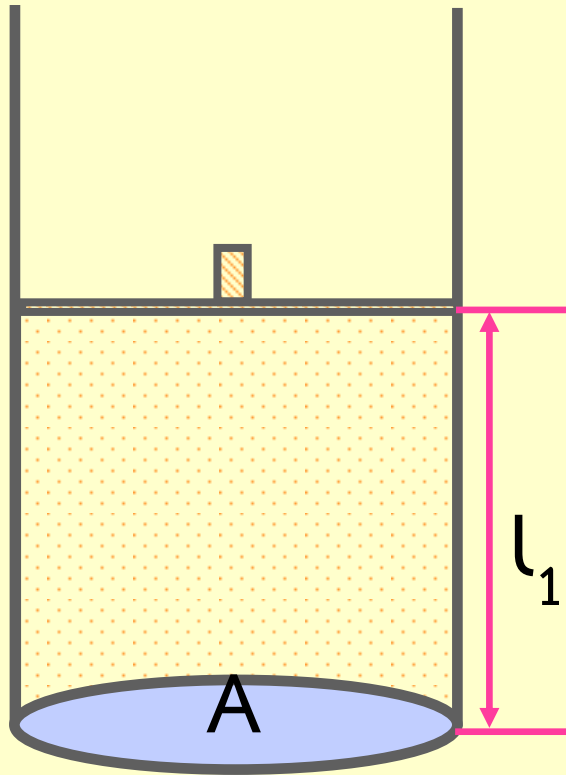
Thermodynamics:

งาน = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจาก

ความดันภายนอก

งาน = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดัน

ภายนอก



ระบบ = แก๊สในกระบอกสูบ

งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม (ระบบ  
มีปริมาตรเพิ่มขึ้น, ขยายตัว)

- มีค่าเป็นลบ (negative value)

งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ (ระบบ  
เล็กลง, หดตัว)

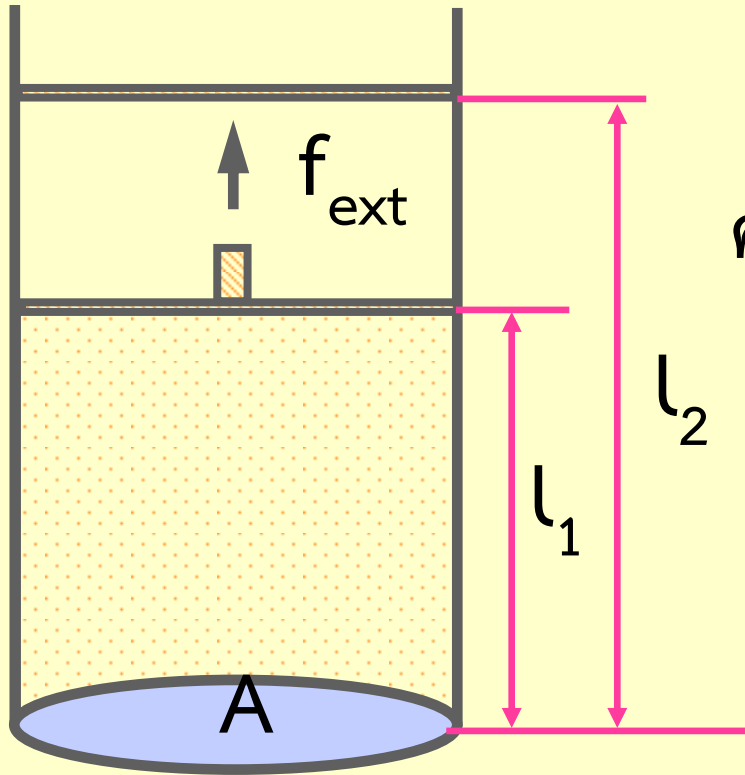
- มีค่าเป็นบวก (positive value)

∴ สมการคำนวณงานคือ

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



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



ความยาวของกระบอกสูบเปลี่ยนจาก  
 $l_1$  ไปเป็น  $l_2$

โดยที่  $l_2 > l_1$

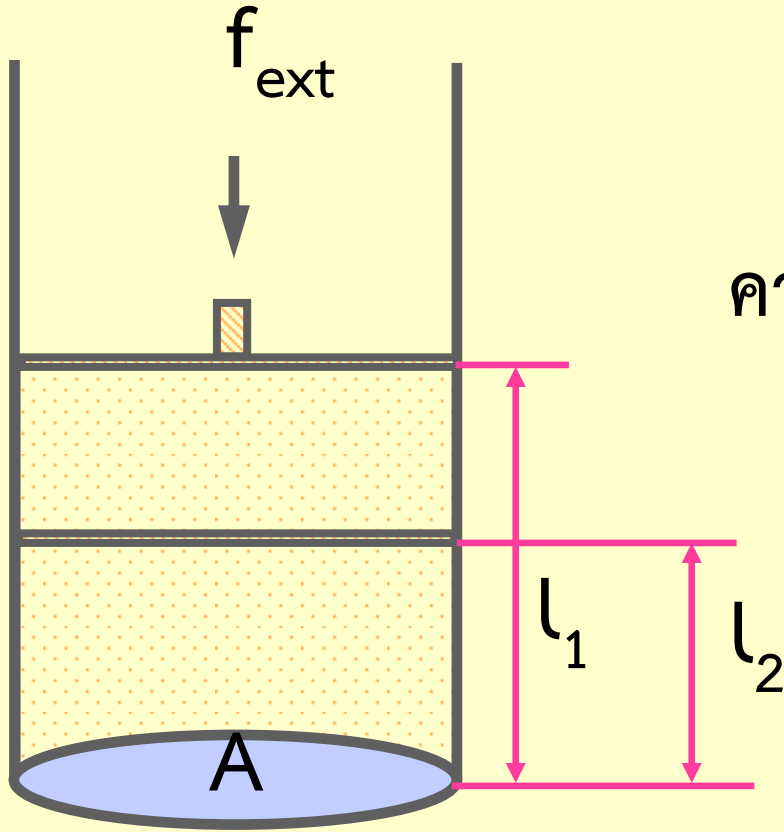
∴ งานที่เกิดขึ้นคือ

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

$(l_2 - l_1)$  เป็น 'บวก'

$w$  ที่ได้มีค่าเป็น 'ลบ' เรียกว่า 'งานการขยายตัว'

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



ความยาวของกระบอกสูบเปลี่ยนจาก  
 $l_1$  ไปเป็น  $l_2$

โดยที่  $l_2 < l_1$

∴ 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

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

ซึ่ง  $f_{\text{ext}} / A = P_{\text{ext}}$

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  $P_{\text{ext}}$  ไม่คงที่ขณะที่ปริมาตรของระบบกำลัง  
เปลี่ยนแปลง

คำนวณงานได้จาก:

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

Exp.1 จงคำนวณงานที่เกี่ยวข้องเมื่อน้ำแข็ง 1 g ละลายหมดที่ อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  และความดัน 1 atm

กำหนด: ความหนาแน่นของน้ำแข็งที่  $0^{\circ}\text{C} = 0.91 \text{ g/cm}^3$

ความหนาแน่นของน้ำที่  $0^{\circ}\text{C} = 1.0 \text{ g/cm}^3$

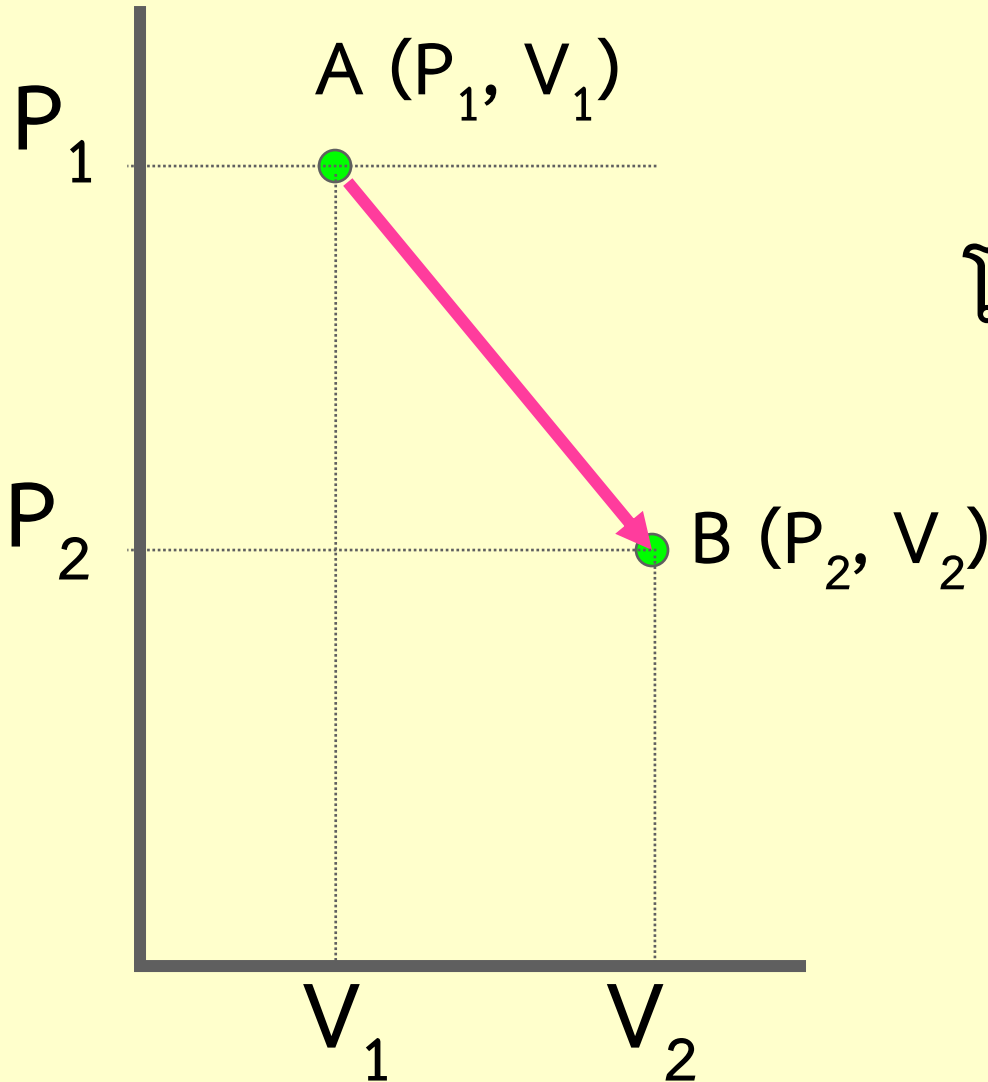
## การบ้าน

จงคำนวณหาค่างาน (work) ที่ได้ เมื่อทำให้น้ำ 1 โมล กลายเป็นไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 373 K ความดัน 101.3 kN/m<sup>2</sup> กำหนดให้ ความหนาแน่นของ H<sub>2</sub>O = 9.583 x 10<sup>2</sup> kg/m<sup>3</sup> และสมมติว่า ไอน้ำ มีพฤติกรรมเป็นแบบ ideal gas  
(Ans. 3.10 kJ)

งานเป็นฟังก์ชันสถานะ  
(State Function) หรือไม่?

สมมติ: แก๊สในกระบอกสูบเปลี่ยนสถานะด้วยการ

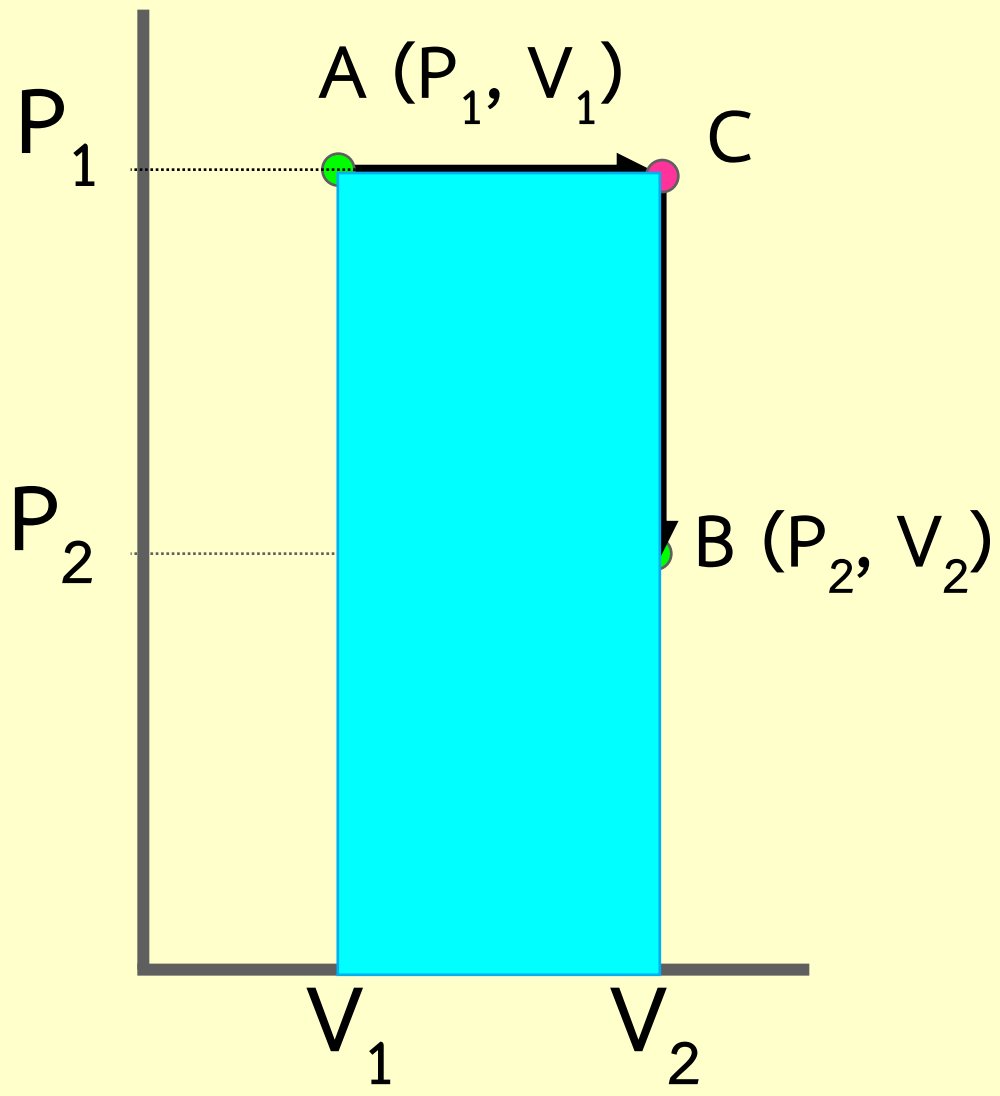
ขยายตัวจาก :  $A (P_1, V_1) \longrightarrow B (P_2, V_2)$



โดย - อุณหภูมิคงที่  
- ระบบอยู่ในสมดุล  
กับความดันภายนอก  
นอกตลอดเวลา



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



จาก  $A \longrightarrow C$

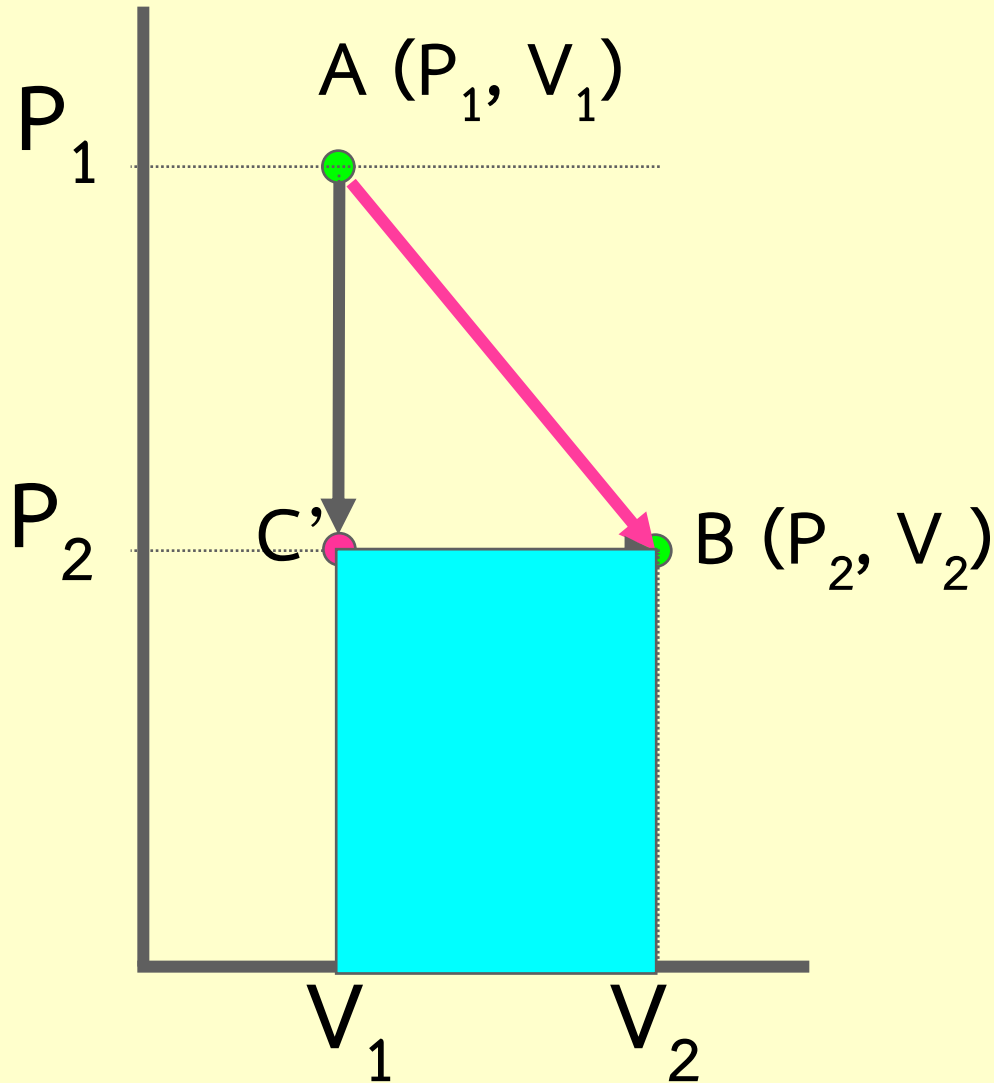
$$W_1 = -P_1(V_2 - V_1)$$
$$= -P_1\Delta V$$

จาก  $C \longrightarrow B$

$$W_2 = 0 \text{ (V คงที่)}$$
$$= -P_1\Delta V$$

$$W = W_1 + W_2$$
$$= -P_1\Delta V$$

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’

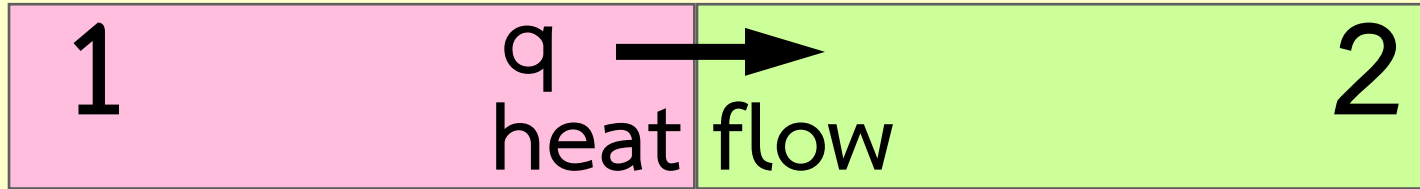
# ความร้อน (Heat, $q$ )

ความร้อน คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างระบบหรือระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิต่างกัน

หน่วย : J, kJ, cal หรือ kcal

ความร้อน ‘ไม่ใช่’ ฟังก์ชันสถานะ

$$T_1 > T_2$$



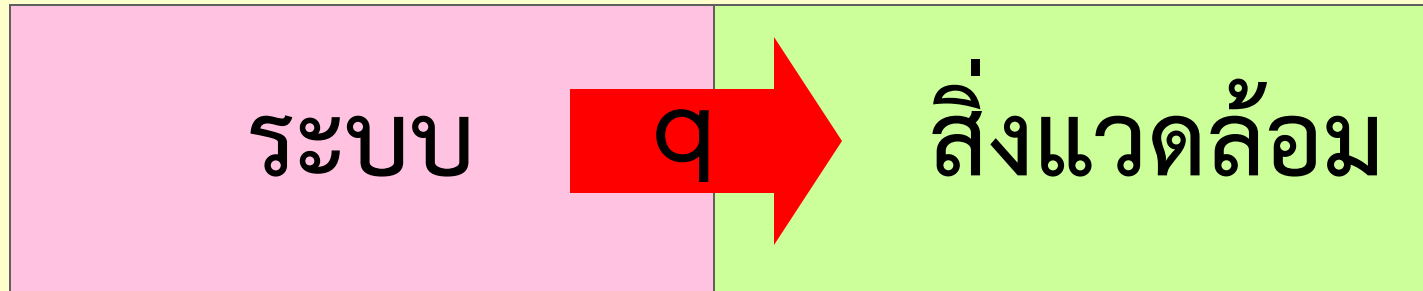
ที่สมดุล :



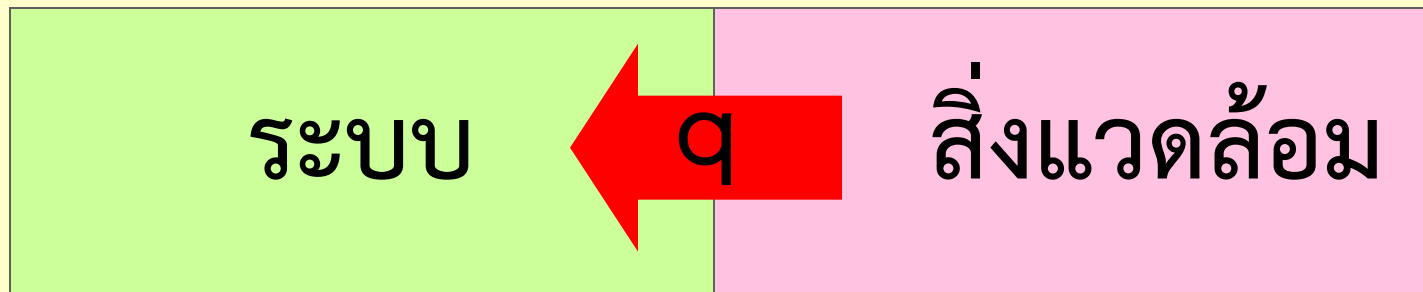
$$T_f$$

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

รวมถึงพลังงานศักย์เนื่องจากแรงกระทำระหว่าง

โมเลกุลและอนุภาคต่างๆ ในโมเลกุล

สำหรับ Monoatomic Ideal Gas ซึ่งหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วย 1 อะตอม

เช่น He, Ne, Ar, Kr เป็นต้น

พลังงานภายในเนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

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

$$PV = nRT$$

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



## 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  $\Delta U$  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

$$\Delta U = w$$

‘กระบวนการอะไดอาบติก (Adiabatic process)’

Isolated system

$$\Delta U = w$$

ถ้าสิ่งแวดล้อมเป็นฝ่ายทำงานต่อระบบ งาน ( $w$ ) ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็นพลังงานภายใน ( $U$ )

การทดลอง: ออกแรงอัดแก๊สในภาชนะที่มีฉนวนหุ้ม แก๊สจะมีอุณหภูมิสูงขึ้น และพลังงานภายในเพิ่มขึ้น

# ในระบบปิด (Closed system)

$$\Delta U = q + w$$

ระบบเปลี่ยนแปลงโดยมีอุณหภูมิคงที่ตลอดเวลา จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน 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 และการขยายตัวเกิดขึ้นช้ามาก จนถือว่าไม่มี  
แรงเสียดทานเกิดขึ้น จงคำนวณ

1) งาน ( $w$ ) ที่เกิดขึ้น



## 2) การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $\Delta U$ ) ของระบบ

### 3) การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $\Delta U$ ) ของสิ่งแวดล้อม

# เอนทาลปี (Enthalpy, H)

## Chemistry:

- ปฏิกิริยาเคมีมักเกิดขึ้นที่ความดัน (P) คงที่มากกว่าปริมาตร (V) คงที่
- ปริมาณความร้อนที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่เท่ากับการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $\Delta U$ )
- การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบทางเคมีเรียกว่า เอนทาลปี (Enthalpy, H)

ความสัมพันธ์ระหว่าง H กับ U

$H = U + PV$       U, P, V เป็นฟังก์ชันสถานะ

→ H ‘เป็นฟังก์ชันสถานะ’

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) 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

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

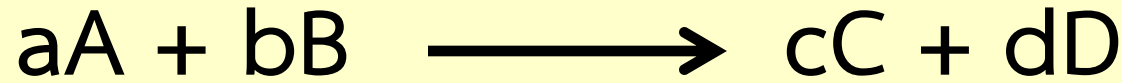
ระบบที่เป็น ของแข็ง & ของเหลว  $\Delta(PV) \cong 0$

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

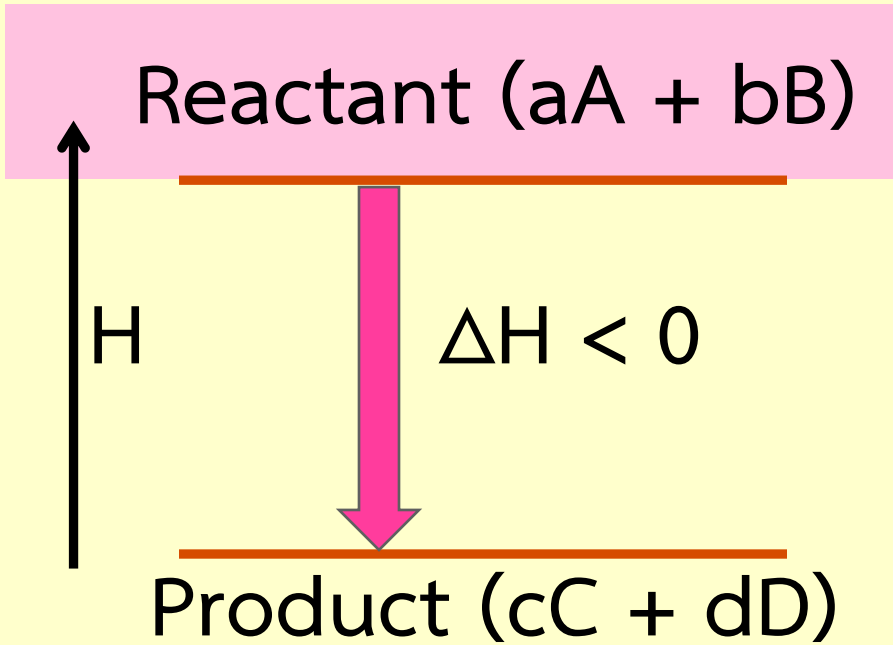
$$\Delta H = cH_c + dH_d - aH_a - bH_b$$

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

นั่นคือ

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

# ในการเกิดปฏิกิริยาถ้า

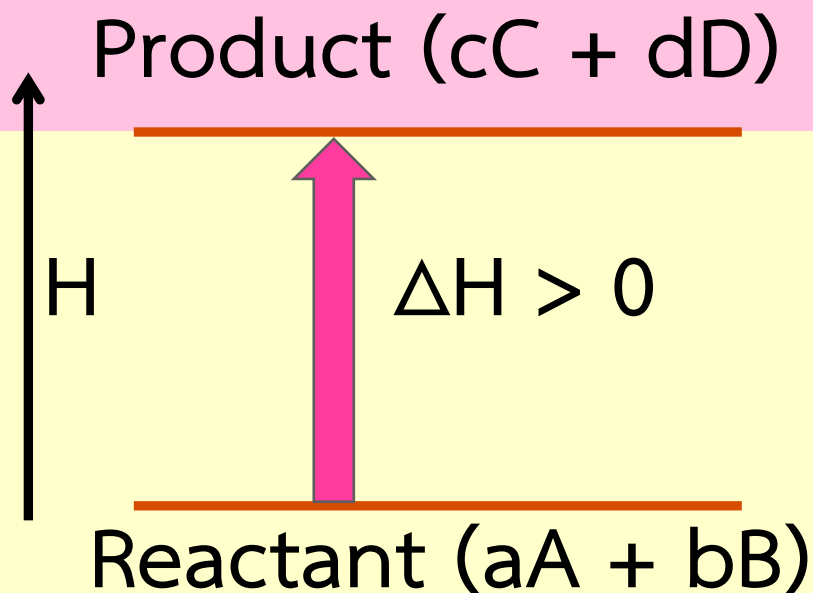


- $q$  เป็น 'ลบ'
- ระบบคายความร้อน  
ให้สิ่งแวดล้อม
- $\Delta H$  เป็น 'ลบ'

ปฏิกิริยาคายความร้อน

Exothermic reaction





- $q$  เป็น 'บวก'
- ระบบรับความร้อนจากสิ่งแวดล้อม
- $\Delta H$  เป็น 'บวก'

ปฏิกิริยาดูดความร้อน  
Endothermic reaction

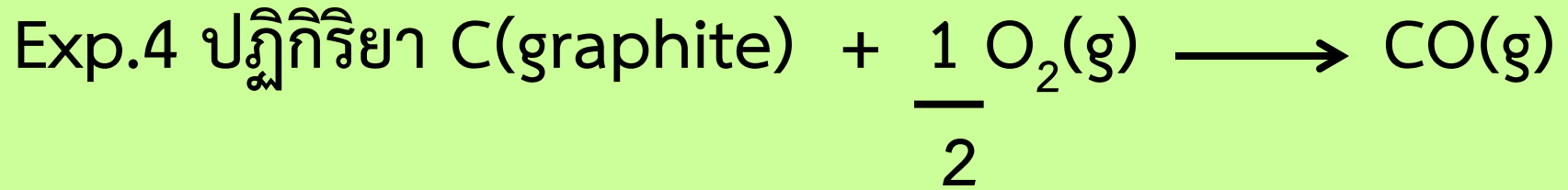
Exp.3 ในการทำให้น้ำแข็ง 1 mol ที่  $0^{\circ}\text{C}$  หลอมเหลวที่  
อุณหภูมิคงที่และความดันคงที่เท่ากับ  $1\text{ atm}$  ต้องให้ความร้อน  
แก่ระบบ  $1,440\text{ cal}$  จงคำนวณ 1)  $\Delta H$  และ 2)  $\Delta U$

กำหนด: ปริมาตรต่อโมลของน้ำแข็ง =  $0.0196\text{ L}$

ปริมาตรต่อโมลของน้ำ =  $0.0180\text{ L}$

2) คำนวณ  $\Delta U$  เมื่อความดันคงที่

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



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

กำหนด: ปริมาตรต่อโมลของแก๊สไฟต์ = 0.0053 L



# ความจุความร้อน (Heat capacity, C)

ความจุความร้อน คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สารในระบบ มีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป 1 K หรือ 1 °C

ความจุความร้อนโมลาร์ (molar heat capacity) คือ ความร้อนที่ทำให้สาร 1 โมล มีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป 1 K หรือ 1 °C

ความจุความร้อน (C): ขึ้นอยู่กับลักษณะของ  
กระบวนการเปลี่ยนอุณหภูมิของสาร

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

กระบวนการที่ความดันคงที่

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

$$\Delta H = q_p$$

กระบวนการที่ปริมาตรคงที่

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

$$\Delta U = q_v$$



จากกระบวนการที่ความดันคงที่

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

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

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

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

สำหรับกระบวนการที่ปริมาตรคงที่

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

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  $\Delta T$  มีค่าน้อยๆ เพราะ  $C_p$  และ  $C_v$  ค่อนข้างคงที่

ถ้า  $\Delta T$  มีค่ามาก:

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

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

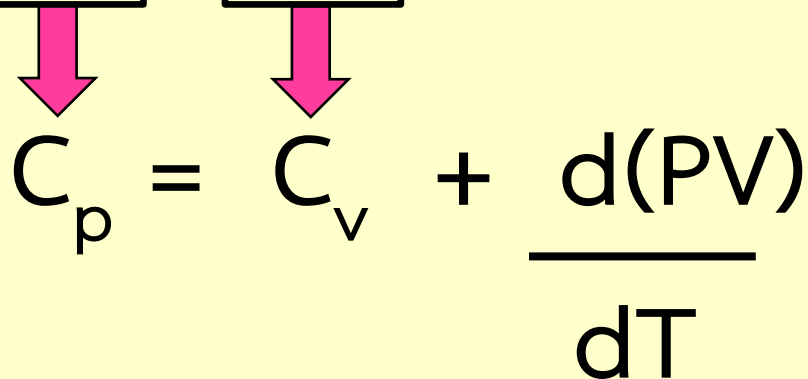
กรณี  $\Delta T$  มีค่ามาก

การคำนวณ  $\Delta S$  และ  $\Delta U$  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  $\gamma = 1$

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

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

ดังนั้น

$$C_p = C_v + R$$

สำหรับแก๊ส

สำหรับ ของแข็ง & ของเหลว

$d(RT)$  มีค่าน้อยมาก

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

ดังนั้น

$$C_p \approx C_v$$

Exp.5 จงคำนวณความร้อนที่ต้องใช้เพื่อเพิ่มอุณหภูมิของแก๊สไนโตรเจน 28 g จาก 300 K เป็น 500 K ที่ความดันคงที่  
กำหนด: ความจุความร้อนของแก๊สไนโตรเจนในช่วงอุณหภูมินี้เป็นดังนี้

$$C_p = 26.99 + 5.90 \times 10^{-3} T \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$





Exp.6 แก๊สสมบูรณ์แบบ 2 mol บรรจุในภาชนะขนาด 20 L ที่ปิดสนิท เมื่อได้รับความร้อนจนความดันเปลี่ยนจาก 1 atm ไปเป็น 10 atm โดยภาชนะมีปริมาตรคงที่ 1)  $w$ , 2)  $\Delta U$  และ 3)  $q$  จะมีค่าเท่าใด

3) กระบวนการที่ปริมาตรคงที่ คำนวณ  $\Delta U$  จาก

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



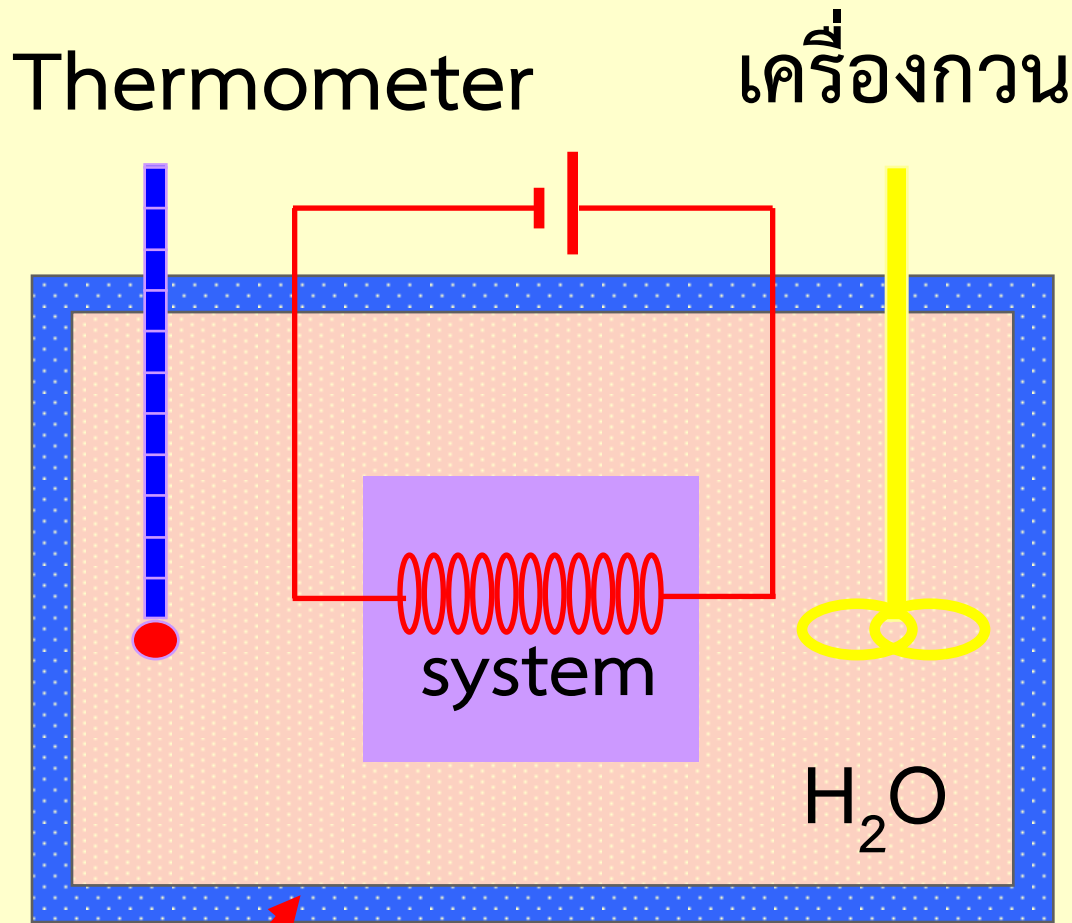
# เทอร์โมเคมี (Thermochemistry)

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

# การหาปริมาณความร้อนในปฏิกิริยา

- คาลอริเมทรี (calorimetry): วิธีการหาปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นหรือถูกใช้ไปในปฏิกิริยา
- คาลอริมิเตอร์ (calorimeter): เครื่องมือวัดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แล้วคำนวณหาปริมาณความร้อน
- บอมบ์คาลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)
- อะไดออบาทิกคาลอริมิเตอร์ (adiabatic calorimeter)
- บอลลิสติกบอมบ์คาลอริมิเตอร์ (ballistic bomb calorimeter)

# Bomb Calorimeter



- $V$  คงที่
- $T$  เปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา
- ความร้อนถูกถ่ายเทให้แก่น้ำหรือถ่ายเทออกจากน้ำ

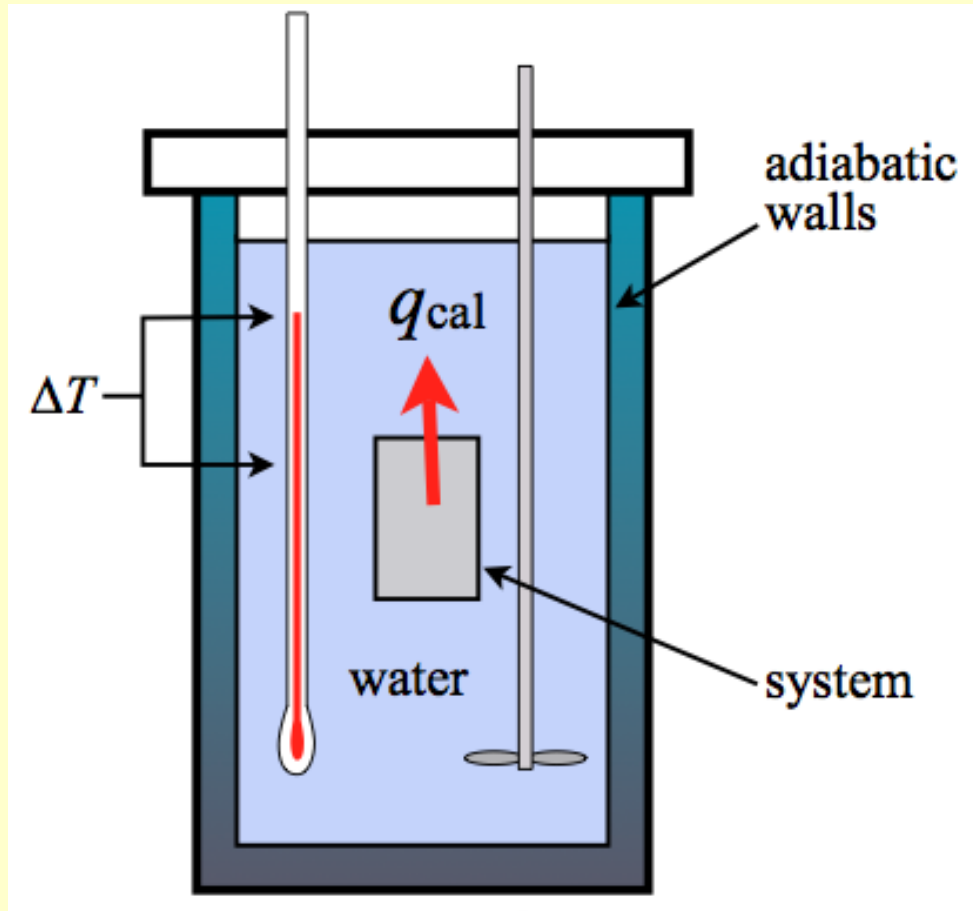
$$q = \Delta U$$

ฉนวน

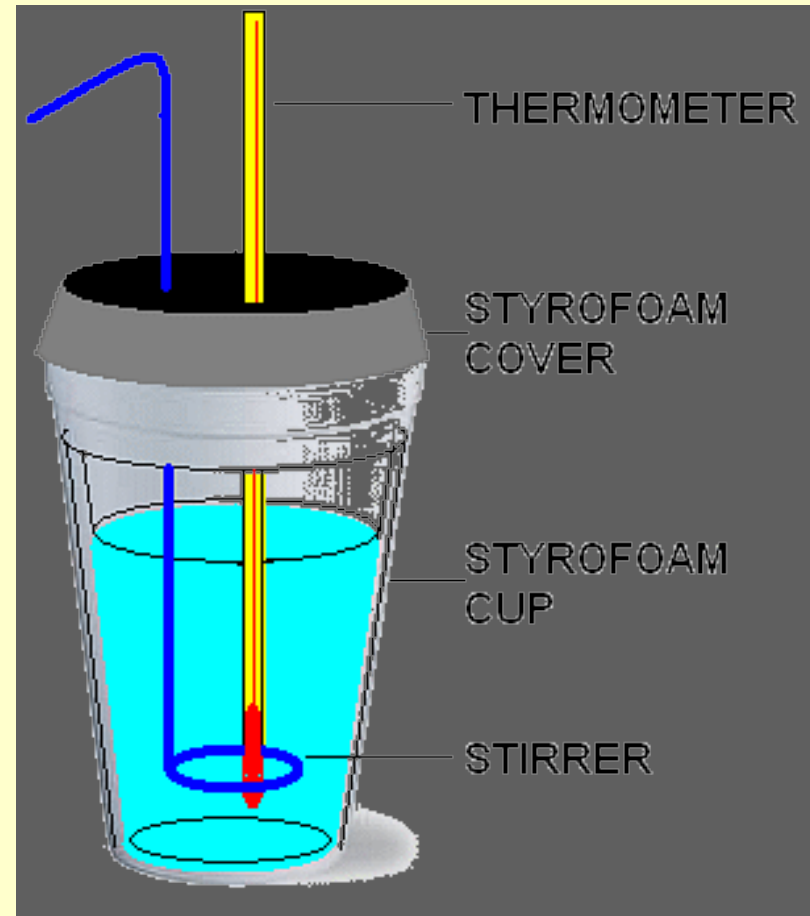
\* ตัวบอมบ์ทำจากเหล็กกล้า เพื่อให้  $V$  คงที่ ( $W = 0$ )

# Adiabatic Calorimeter

- ไม่มีการถ่ายเทความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ



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



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

# Adiabatic Calorimeter

- วัดความแตกต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) ก่อนและหลังปฏิกิริยา

- คำนวณปริมาณความร้อน ( $q$ ) ได้จาก

$$q = ms\Delta T$$

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

$m$  = มวลของระบบ

$s$  = ความร้อนจำเพาะของระบบ

$\Delta T$  = ความแตกต่างของอุณหภูมิ



# 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 $\Delta H$ ของปฏิกิริยาประเภทใดได้บ้าง?

## 1) ปฏิกิริยาหลายขั้นตอน

กฎของเฮส (Hess' Law): การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

## 2) ปฏิกิริยาการเกิดสาร

เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of Formation)

## 3) เอนทาลปีกับพลังงานพันธะ (Bond Energy)

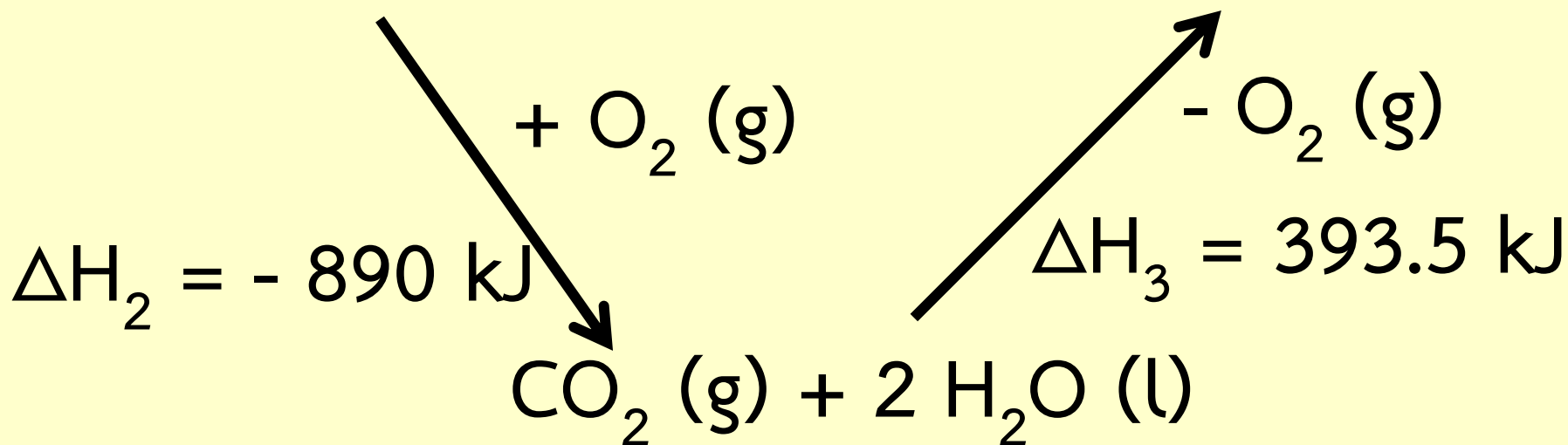
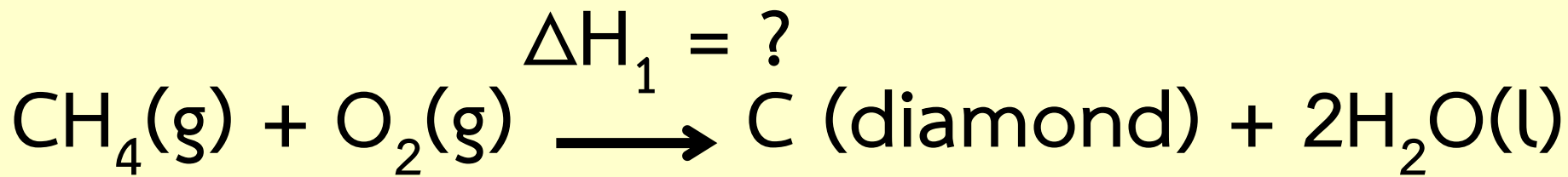
# 1) กฎของเฮส (Hess' Law)

1) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

2) ถ้ากลับปฏิกิริยา เครื่องหมายของ  $\Delta H$  จะเปลี่ยนเป็นตรงกันข้าม

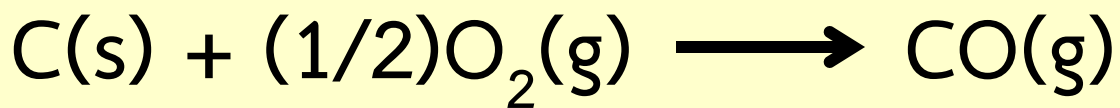
3) ถ้าเพิ่มหรือลดจำนวนโมลของสารในสมการจะต้องเพิ่มหรือลดค่า  $\Delta H$  โดยการคูณหรือหารด้วยเลขตัวเดียวกัน

# ตัวอย่าง: การสังเคราะห์เพชรจากมีเทน

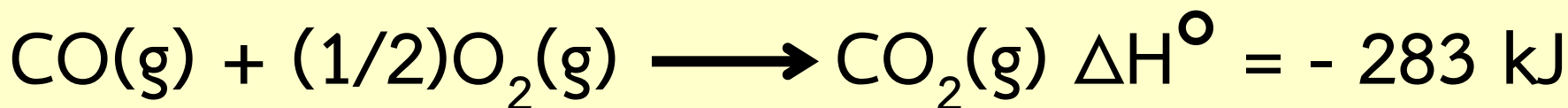


คำตอบคือ  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -890 + 393.5$   
 $= - 496.5 \text{ kJ}$

Ex. 7 จงคำนวณ  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยา



จากข้อมูลต่อไปนี้

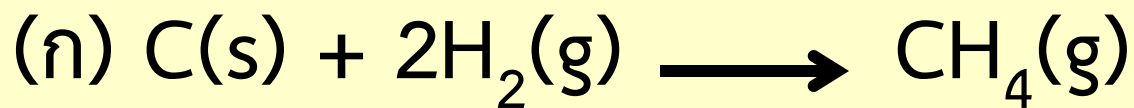




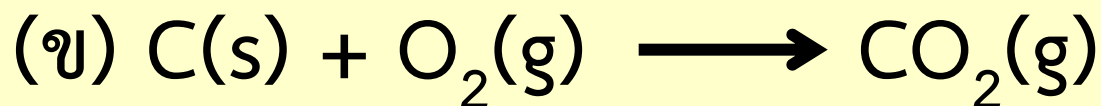




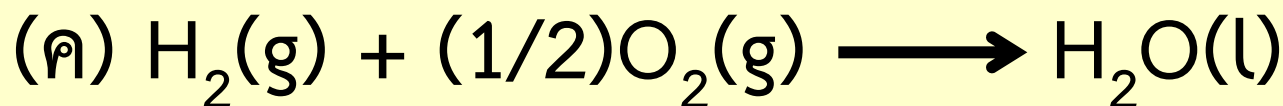
Ex. 8 จงคำนวณ  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยา



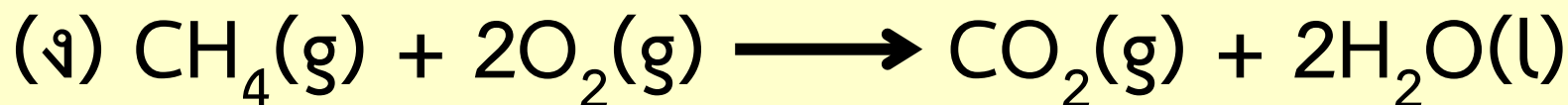
เมื่อกำหนด  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



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

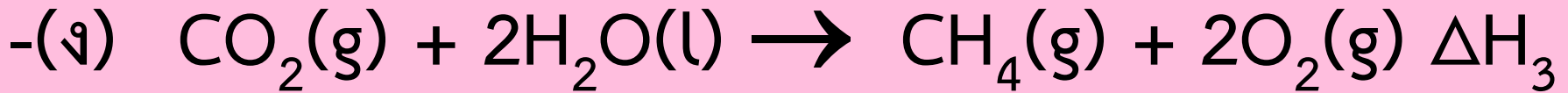
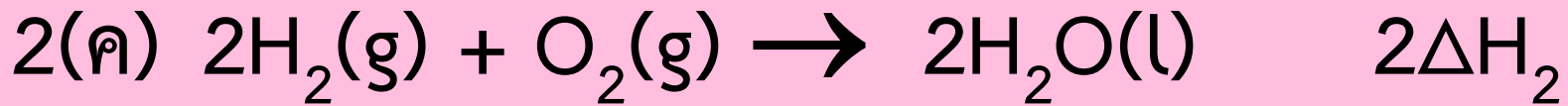
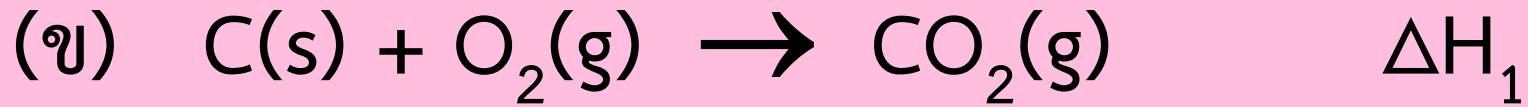


$$\Delta H^\circ = - 285 \text{ kJ}$$



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

วิธีทำ            จะเห็นว่า (ก) = (ข) + 2(ค) - (ง)



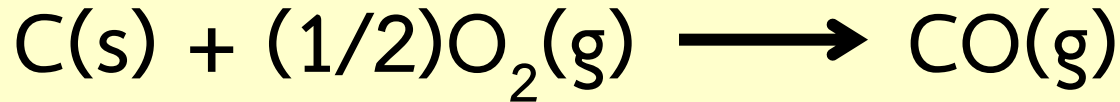
# การบ้าน

## แบบฝึกหัดข้อ 3

## 2) เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of formation)

Enthalpy of formation ( $\Delta H_f^\circ$ ): การเปลี่ยนแปลง  
เอนทาลปีในปฏิกิริยาการเกิดสารนั้น 1 โมล จากธาตุ  
(องค์ประกอบ) ในธรรมชาติที่สภาวะมาตรฐาน

เช่น ปฏิกิริยาการเกิด CO



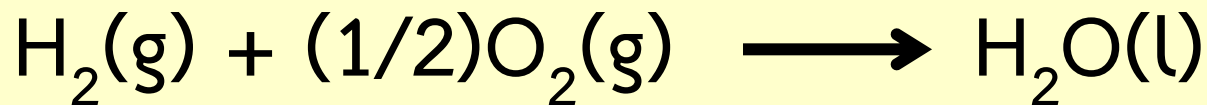
เอนทาลปีของปฏิกิริยา  $\Delta H^\circ = -111 \text{ kJ}$

เอนทาลปีของการเกิด CO คือ

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

เอนทาลปีของการเกิด H<sub>2</sub>O คือ

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



ตามนิยามของ  $\Delta H^\circ_f$  จะถือว่า ธาตุทุกชนิดในสภาพ

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

$O_2(g)$   $H_2(g)$   $Na(s)$

$Hg(l)$   $C(s)$

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

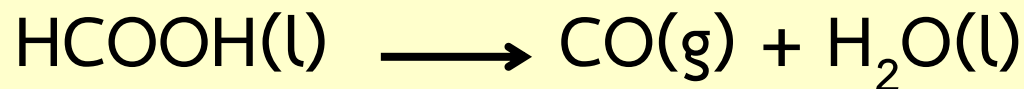
เมื่อทราบค่า  $\Delta H^\circ_f$  จะสามารถ คำนวณหาเอนทาลปีของปฏิกิริยาใดๆ ( $\Delta H^\circ$ ) ได้จาก

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

ตัวอย่างค่าเอนทาลปีของการเกิดสารบางชนิด แสดงใน

ตาราง 8.1

Ex.9 จงคำนวณ  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยาการเกิด



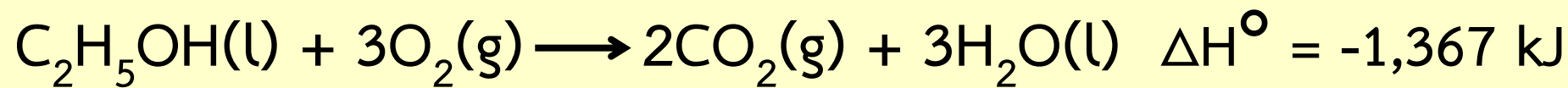
โดยใช้ข้อมูลในตาราง 8.1

วิธีทำ:

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

## Ex. 10 (ในแบบฝึกหัด)

ก) จงคำนวณเอนทาลปีของการเกิดของ  $C_2H_5OH(l)$  ที่  $25^\circ C$  โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 8.1 กำหนดเอนทาลปีของการเผาไหม้ของ  $C_2H_5OH(l)$  ดังนี้



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

$$\begin{aligned} -1,367 \text{ kJ} &= 2\Delta H^\circ_f(CO_2, g) + 3\Delta H^\circ_f(H_2O, l) \\ &\quad - \Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) - 3\Delta H^\circ_f(O_2, g) \end{aligned}$$



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

วิธีทำ: จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแนฟทาซีน

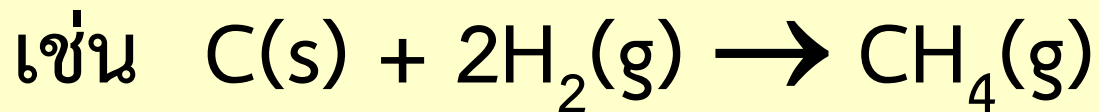


$$\Delta H^\circ = \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{react}}$$

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

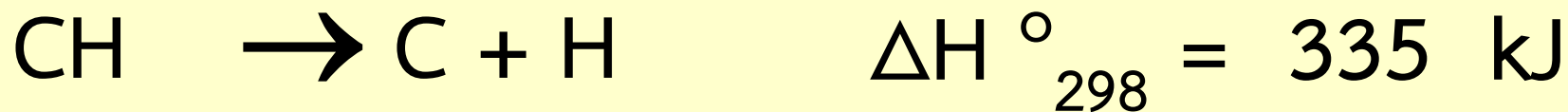
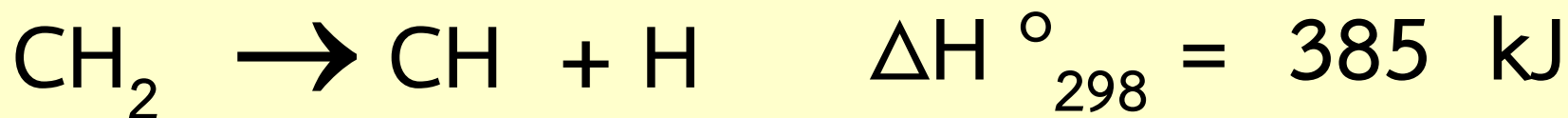
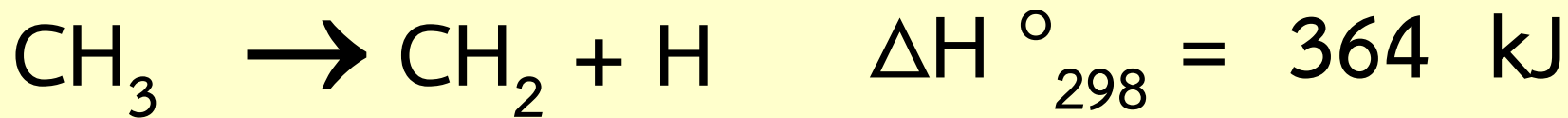
### 3) เอนทาลปีกับพลังงานพันธะ (Bond Energy)

พลังงานที่ใช้เพื่อเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างอะตอม เพื่อสลายพันธะของโมเลกุล



มีการสลายพันธะเดิม H - H และสร้างพันธะใหม่ C - H  
การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยานี้ เกี่ยวข้องโดย  
ตรงกับพลังงานพันธะ

# 1. เอนทาลปีพันธะสลายตัว (Dissociation bond enthalpy)



## 2. เอนทาลปีพันธะเฉลี่ย (Average bond enthalpy)

พลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการทำลายพันธะระหว่างคู่อะตอมใดๆ โดยไม่พิจารณาว่าเป็นโมเลกุลแบบใด



Ex.10 จงคำนวณพลังงานพันธะของพันธะ C - H ในมีเทน กำหนด

ให้  $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4, \text{g}) = -75 \text{ kJ/mol}$     $\Delta H^\circ_f(\text{C}, \text{g}) = +717 \text{ kJ/mol}$

และ  $\Delta H^\circ_f(\text{H}, \text{g}) = +218 \text{ kJ/mol}$

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

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

$$= \Delta H^\circ_f(\text{C}, \text{g}) + 4\Delta H^\circ_f(\text{H}, \text{g}) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_4, \text{g})$$

หลักในการคำนวณ  $\Delta H$  จากค่าเอนทาลปีเฉลี่ย

1. ทำให้สารตั้งต้น (reactants) อยู่ในสภาพที่เป็นอะตอมหรือแก๊ส (ไอ)

พลังงานที่ใช้ คือ พลังงานสลายพันธะ

2. ธาตุในสภาพที่เป็นอะตอมหรือแก๊ส (ไอ) เข้าสร้างพันธะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ (products)

พลังงานที่ให้ คือ พลังงานที่ใช้ในการสร้างพันธะ

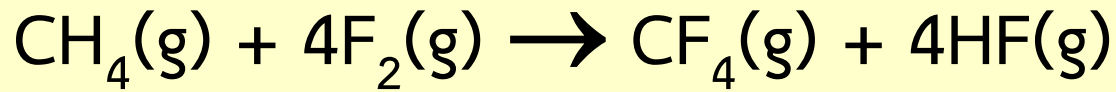
สร้างพันธะ – คายพลังงาน (พลังงานมีค่าเป็นลบ)

สลายพันธะ – ดูดพลังงาน (พลังงานมีค่าเป็นบวก)

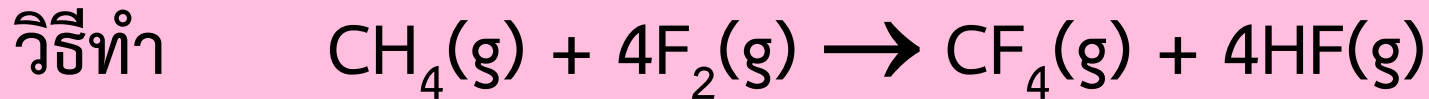
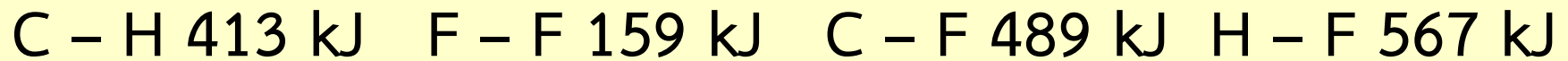
‘สร้าง – คาย’

‘สลาย – ดูด’

## Ex.10 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา

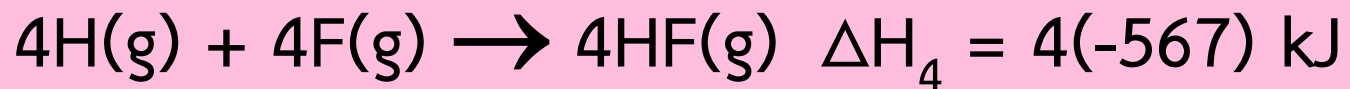
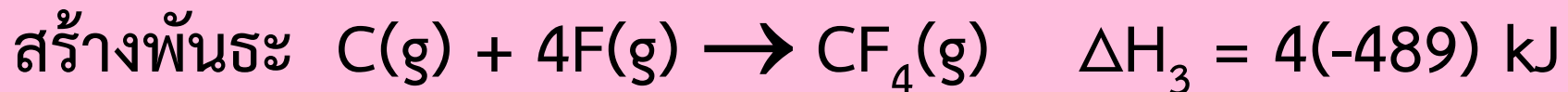
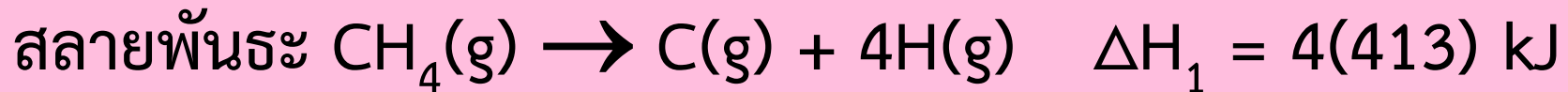


กำหนดพลังงานพันธะดังนี้



‘สลายพันธะ’

‘สร้างพันธะ’

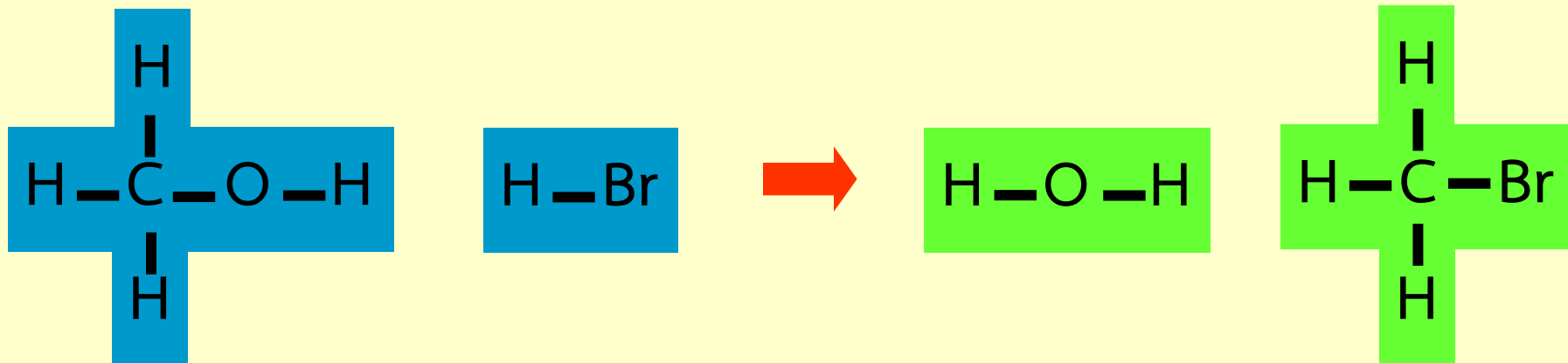
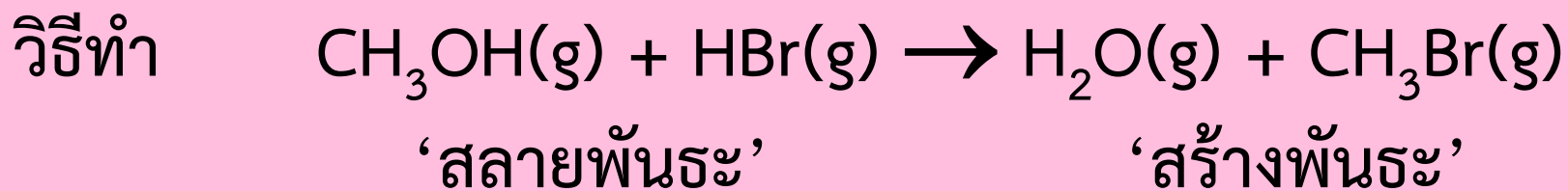
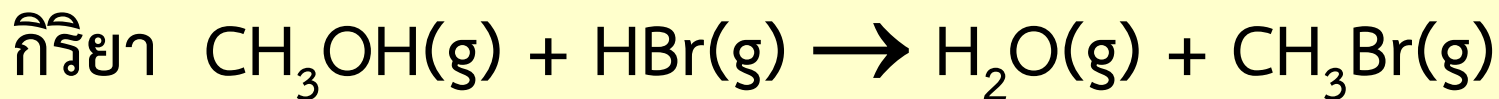






## Ex. 9 (ในแบบฝึกหัด)

จงใช้ค่าพลังงานพันธะจากตาราง 4.2 คำนวณ  $\Delta H^\circ$  สำหรับปฏิกิริยา



## 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

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

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

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

$$\text{รวม} = -2447 \text{ kJ}$$

# ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta H$ กับอุณหภูมิ

- $\Delta H^\circ$  ปกติ คำนวณที่สภาวะ STP (P, T คงที่)
- $\Delta H^\circ$  ที่อุณหภูมิต่างกัน ได้จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

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

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

จากนิยามความจุความร้อน

$$\frac{d(\Delta H_f^\circ)}{dT} = C_p^\circ$$

จาก  $\frac{d(\Delta H^\circ)}{dT} = \sum(C_p^\circ)_{\text{prod}} - \sum(C_p^\circ)_{\text{react}}$

$$= \Delta C_p^\circ$$

$$d(\Delta H^\circ) = \Delta C_p^\circ dT$$

ถ้าต้องการทราบ  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T

(T > 298 K)

$$\int_{298}^T d(\Delta H^\circ) = \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT$$

ถ้า ช่วงอุณหภูมิแคบๆ ถือว่า  $\Delta C_p^\circ$  คงที่

จะได้  $\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298} = \Delta C_p^\circ (T - 298)$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p^\circ (T - 298)$$

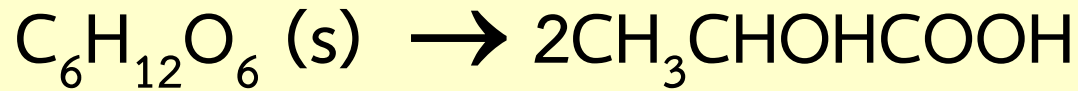
แต่ถ้า ช่วงอุณหภูมิกว้างและ  $\Delta C_p^0$  ขึ้นกับอุณหภูมิ  
จะได้

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$$

ถ้า  $T < 298 \text{ K}$

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$$

Ex.12 ปฏิกิริยาการเกิดกรดแลกติก ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ) จาก  
กลูโคส ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) เกิดขึ้นดังสมการ



ถ้า  $\Delta H^\circ_f$  ของ กลูโคสและกรดแลกติกมีค่าเท่ากับ  $-1,274$  และ  
 $-694$  kJ/mol และความจุความร้อนต่อโมลมีค่าคงที่เท่ากับ  $218.9$   
และ  $127.6$  J/K mol ตามลำดับ จงคำนวณ  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยานี้  
ที่  $37^\circ\text{C}$

$$\text{วิธีทำ: } \Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p^\circ(T - 298)$$





# การบ้าน

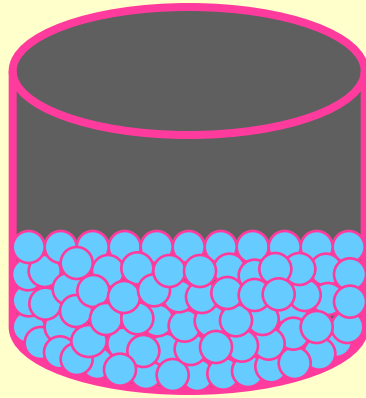
## แบบฝึกหัดข้อ 12

# การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง

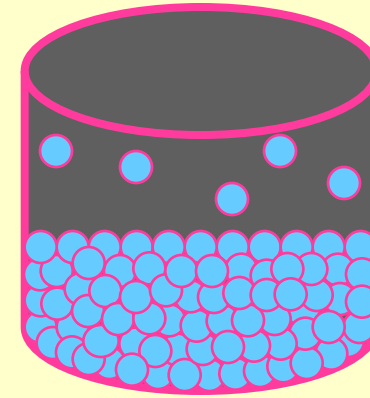
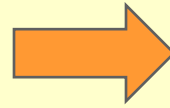
## และการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้

- กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์ใช้ระบุทิศทางการเปลี่ยนแปลงของระบบไม่ได้
- ปัจจัยหนึ่งที่ใช้ระบุทิศทางการเปลี่ยนแปลงของระบบคือ ความไม่เป็นระเบียบของระบบ (Entropy,  $S$ )
- กระบวนการหนึ่งๆ จะเกิดขึ้นได้เองเมื่อ
  1. มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบ
  2. ระบบมีความไม่เป็นระเบียบ ( $S$ ) สูงขึ้น\*

# การระเหยของน้ำ



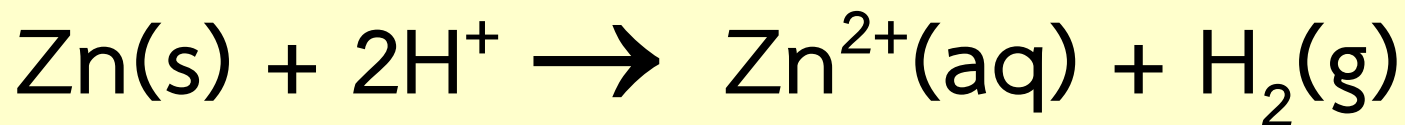
น้ำ



น้ำ + ไอน้ำ

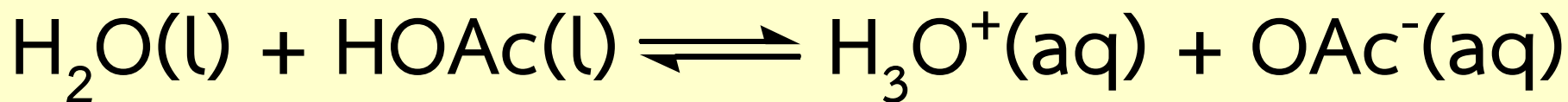
- เกิดได้เองตลอดเวลา
- น้ำดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อม  
(พลังงานของระบบเพิ่มขึ้น)
- ความไม่เป็นระเบียบ (S) สูงขึ้น (ของเหลว  $\rightarrow$  ไอ)

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

$q_{\text{rev}}$  = 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
- $\Delta S$  คำนวณได้จากปริมาณความร้อน (q) ที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ผันกลับได้

## ความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของสาร

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

$q_{\text{vap}} =$  ความร้อนแฝง ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) ของการกลายเป็นไอ



# การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อของเหลวกลายเป็นไอ

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

$\Delta H_{\text{vap}}$  = ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ

$T_b$  = จุดเดือดของสาร

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

$q_{\text{fus}}$  = ความร้อนแฝง ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) ของการหลอมเหลว

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อของแข็งเกิดการหลอมเหลว

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

Ex.13 จงคำนวณ  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $q$  และ  $w$  สำหรับการกลายเป็นไอของน้ำ 1 mol ที่  $100^\circ\text{C}$  และความดัน 1 atm กำหนดให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำเท่ากับ  $40.6 \text{ kJ/mol}$  (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

$$w = -P\Delta V$$

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

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

$$= ~~P~~ nRT \quad (n = 1 \text{ mol})$$

$$~~P~~$$

$$= -RT$$

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

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

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

ถ้าเป็นกระบวนการไอโซเทอร์มอล

$$\Delta U = 0$$

$$q = -w$$

ถ้าเป็นกระบวนการไอโซเทอร์มอลและผันก

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

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

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

Ex.14 จงคำนวณ  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  และ  $\Delta S$  เมื่อแก๊สฮีเลียม 1 mol มีความดันเปลี่ยนจาก 1 atm เป็น 0.1 atm ที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ  $50^\circ\text{C}$

วิธีทำ: ideal gas 1 mol ที่อุณหภูมิคงที่

$$PV = RT$$

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

จาก

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

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

$$= (3/2) R\Delta T$$

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

หา  $\Delta S$  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

$$Dq_{\text{rev}} = nCdT$$

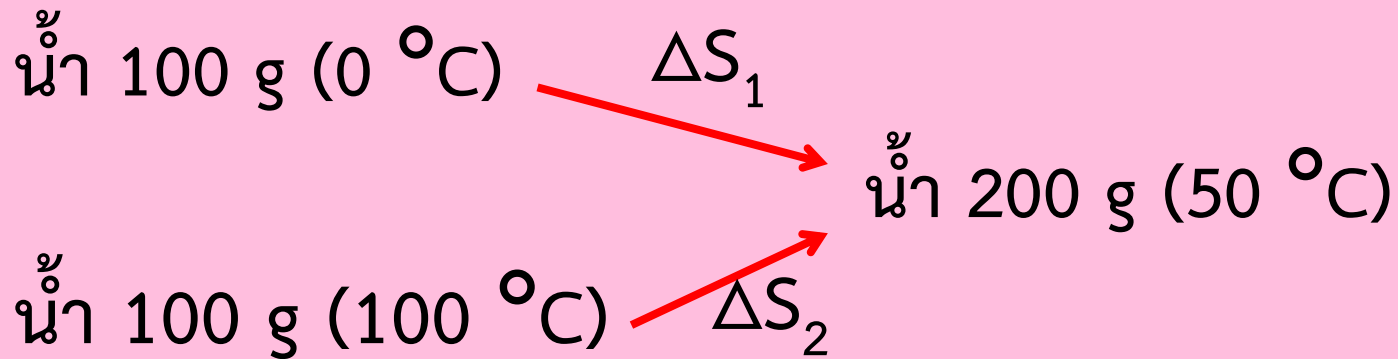
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Dq_{\text{rev}}}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} Dq_{\text{rev}}$$

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



Ex.15 จงคำนวณ  $\Delta S$  เมื่อน้ำ 100 g ที่ 0 °C ผสมกับน้ำ 100 g ที่ 100 °C โดยไม่มีการถ่ายเทความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อมเลย กำหนดให้ความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ 4.18 J/g K

วิธีทำ: พิจารณาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น



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

$$= \int_{273}^{323} \frac{C_p}{T} dT + \int_{273}^{323} \frac{C_p}{T} dT$$

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

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

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

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  $\Delta S_{\text{tot}}$  คือผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ

และสิ่งแวดล้อม

ถ้า  $\Delta S$  = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ

$\Delta S_{\text{surr}}$  = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของ  
สิ่งแวดล้อม

จะได้

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

Ex.16 ระบบที่มีฉนวนหุ้มระบบหนึ่งประกอบด้วยภาชนะ 2 ใบ ใบแรกบรรจุน้ำซึ่งอยู่ในสมดุลกับไอน้ำที่  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1\text{ atm}$  ภาชนะใบที่ 2 บรรจุน้ำซึ่งอยู่ในสมดุลกับน้ำแข็งที่  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1\text{ atm}$  ถ้านำภาชนะทั้งสองนี้มาแตะกันจะเกิดการถ่ายเทความร้อนเป็นปริมาณ  $Q$  จากภาชนะที่  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ไปยังภาชนะที่  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (สมมติว่าแตะกันภายในช่วงเวลาสั้นมาก  $Q$  มีค่าน้อยมาก และอุณหภูมิของภาชนะทั้งสองไม่เปลี่ยนแปลง) จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ และแสดงให้เห็นว่าสำหรับกระบวนการนี้ (ซึ่งเกิดขึ้นได้เองและผันกลับไม่ได้)  $\Delta S_{\text{tot}}$  มีค่าเป็นบวก

วิธีทำ: ระบบมีฉนวนหุ้ม

ไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีรวม

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \cancel{\Delta S}_{\text{surr}}^0$$

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

แต่เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ จึงไม่สามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีโดยตรงได้

ต้องทำให้ระบบเป็นกระบวนการผันกลับได้

โดย ให้ภาชนะใบแรกคายความร้อนให้สิ่งแวดล้อม =  $Q$

ที่อุณหภูมิ  $373 \text{ K} - dT$

และ ภาชนะใบที่สองรับความร้อนจากสิ่งแวดล้อม =  $Q$

ที่อุณหภูมิ  $273 \text{ K} + dT$

โดยถือว่า  $dT$  น้อยมาก ( $T$  คงที่)



$$\Delta S = \Delta S_{373} + \Delta S_{273}$$

ที่อุณหภูมิคงที่  $\Delta S = \frac{q}{T}$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta S &= \frac{-Q}{373} + \frac{Q}{273} \\ &= (0.0027 - 0.0037)Q \\ &= +0.001Q\end{aligned}$$

จาก  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S$   
 $= +0.001Q$

$\Delta S_{\text{tot}} > 0$  ปฏิกิริยาเกิดได้เองและผันกลับไม่ได้

# กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์ (The Third Law of Thermodynamics)

- ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของระบบที่อุณหภูมิต่ำ
- เมื่ออุณหภูมิลดลง ระบบใดๆ จะมีความเป็นระเบียบสูงขึ้น หรือ มีเอนโทรปี ( $S$ ) ลดลง
- ‘ที่อุณหภูมิต่ำ 0 K เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ทุกชนิดในสภาพผลึกสมบูรณ์แบบมีค่าเท่ากับศูนย์’

$$S_0 = 0$$

เอนโทรปีสัมบูรณ์ (Absolute entropy) ของสาร  
บริสุทธิ์ที่  $T$  อื่นๆ หาได้จากการอ้างอิงกับค่า  $S_0$

การคำนวณ  $S$  ของสารใดๆ ที่อุณหภูมิ  $T$

จากกฎข้อที่ 2: 
$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{Dq_{\text{rev}}}{T}$$

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  $C_p$  ใน  
เทอมของ  $T$ )

- เชียนกราฟระหว่าง  $C_p/T$  กับ  $T$

$S_T =$  พท. ใต้กราฟจาก 0 ถึง  $T$

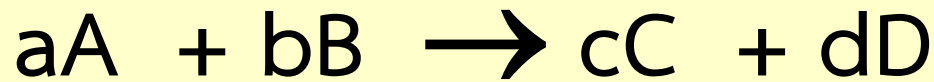
- การคำนวณเกี่ยวกับเอนโทรปีใดๆ จะใช้ค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์ที่  $T = 298 \text{ K}$  และ  $P = 1 \text{ atm}$   
(ตาราง 8.2)

- จากตาราง 8.2

-  $S^\circ_{298}$  หรือ  $S^\circ$  ของ  $\text{gas} > \text{liquid} > \text{solid}$

-  $S^\circ$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักอะตอม

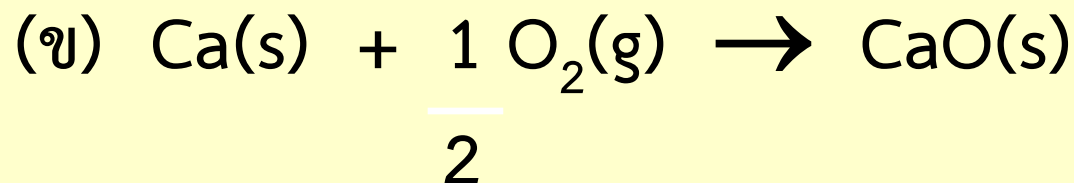
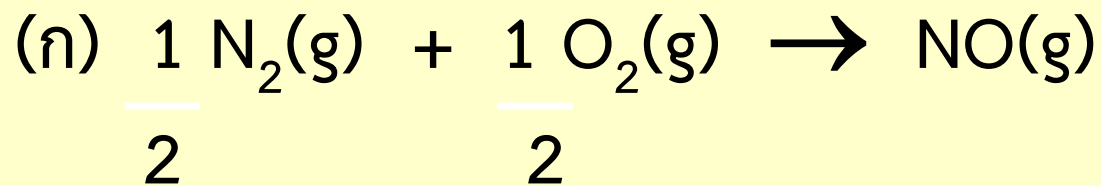
การคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยา  
เคมีใดๆ



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

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

Ex.17 จงคำนวณ  $\Delta S^\circ$  สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



โดยใช้ข้อมูลจากตาราง 8.2

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

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

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

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



# เอนโทรปีกับทิศทางของปฏิกิริยาเคมี

- ทิศทางของปฏิกิริยาทำนายจาก  $\Delta S_{\text{tot}}$
- จากกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์
  - กระบวนการที่เกิดขึ้นเองและไม่ผันกลับ

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

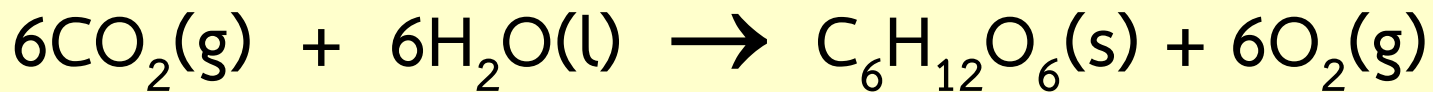
- กระบวนการที่ผันกลับได้

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

- กระบวนการที่เกิดขึ้นเองไม่ได้

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

Ex.18 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ด้วยแสงเกิดขึ้นดังสมการ



ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เองที่สภาวะมาตรฐานหรือไม่ กำหนดให้

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

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

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

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$- 6S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 6S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

เอนโทรปีรวมมีค่าลดลง  $\therefore$  ปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้

# พลังงานอิสระ (Free Energy)

- การทำนายทิศทางของปฏิกิริยาจาก  $\Delta S_{\text{tot}}$  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  $\Delta G$

$\Delta G < 0$  ปฏิกิริยาเกิดตัวเอง

$\Delta G = 0$  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:  $\Delta H = 40.6 \text{ kJ}$

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

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

# ความหมายของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs Free energy, G)

‘ $\Delta G$  ของปฏิกิริยาใดๆ หมายถึง งานในรูปอื่นๆ ที่นอกเหนือจากงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร’

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

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

$$\therefore \Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$



$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

จากกฎข้อที่ 1  $\Delta U = q + w$

ถ้างานไม่ได้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเท่านั้น

$$w = w' + w_{PV} = w' - P\Delta V$$

เมื่อ  $w' =$  งานในรูปแบบอื่น

$w_{PV} =$  งานเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร

$$\therefore \Delta G = (q + w' - \cancel{P\Delta V}) + \cancel{P\Delta V} - T\Delta S$$

$$\Delta G = q + w' - T\Delta S$$

$$\Delta G = q + w' - T\Delta S$$

กระบวนการผันกลับได้  $q = q_{\text{rev}} = T\Delta S$

จะได้  $\Delta G = \cancel{T\Delta S} + w' - \cancel{T\Delta S}$

$\therefore \Delta G = w'$

$\Delta G$  หมายถึง งานในรูปอื่นๆ ที่นอกเหนือจากงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร

# พลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐาน

- สัญลักษณ์  $\Delta G^\circ_{298}$  หรือ  $\Delta G^\circ$
- พลังงานอิสระของการเกิด (free energy of formation)

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

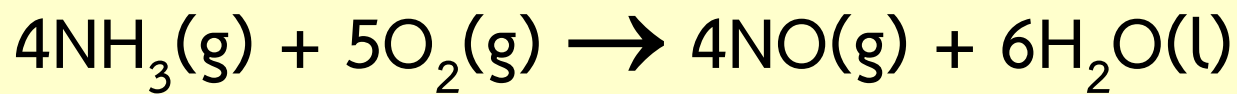
$\Delta G^\circ_f$  = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในปฏิกิริยาการเกิดสารบริสุทธิ์ 1 โมล (ตารางที่ 8.3)

คำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในปฏิกิริยาใดๆ ได้  
จาก

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

ใช้  $\Delta G^\circ$  ทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่จำเป็นต้องทราบ  $\Delta H^\circ$  หรือ  $\Delta S^\circ$

Ex.20 ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเกิดขึ้นได้เองที่สภาวะมาตรฐานหรือไม่



ใช้ข้อมูลในตารางที่ 8.3

แบบฝึกหัดข้อ 15, 20, 21, 23