

เคมีเทอร์โมไดนามิกส์

Chemical Thermodynamics

โดย

อ.ดร. สายรุ้ง เมืองพิล

ติดต่อ: อาคาร 60 ปี แม่โจ้ ห้อง วิทย 2301

เคมีเทอร์โมไดนามิกส์



- 6 ชั่วโมง
 - 13%
 - สอบกลางภาค 5 มี.ค. 58
- เวลา 8.00 – 11.00 น.

เอกสารอ้างอิง

เคมี 1 ทบวงมหาวิทยาลัย 2536*

Physical Chemistry

Basic Physical Chemistry

- Atkins

- Alberty

- Laidler & Meiser

Chemical Thermodynamics

- Walls

Thermodynamics

→ เทอร์โมไดนามิกส์

→ อุณหพลศาสตร์

Chemical Thermodynamics

→ เคมีเทอร์โมไดนามิกส์

→ เทอร์โมไดนามิกส์เคมี

→ อุณหเคมี

เทอร์โมไดนามิกส์: ศึกษาเกี่ยวกับ

(กรีก thermo = ความร้อน, dynamics = กำลังงาน)

- ความร้อน

- การเปลี่ยนรูปของพลังงาน

พลังงานความร้อน → พลังงานไฟฟ้า

พลังงานความร้อน → พลังงานกล

เคมีเทอร์โมไดนามิกส์: ศึกษาเกี่ยวกับ

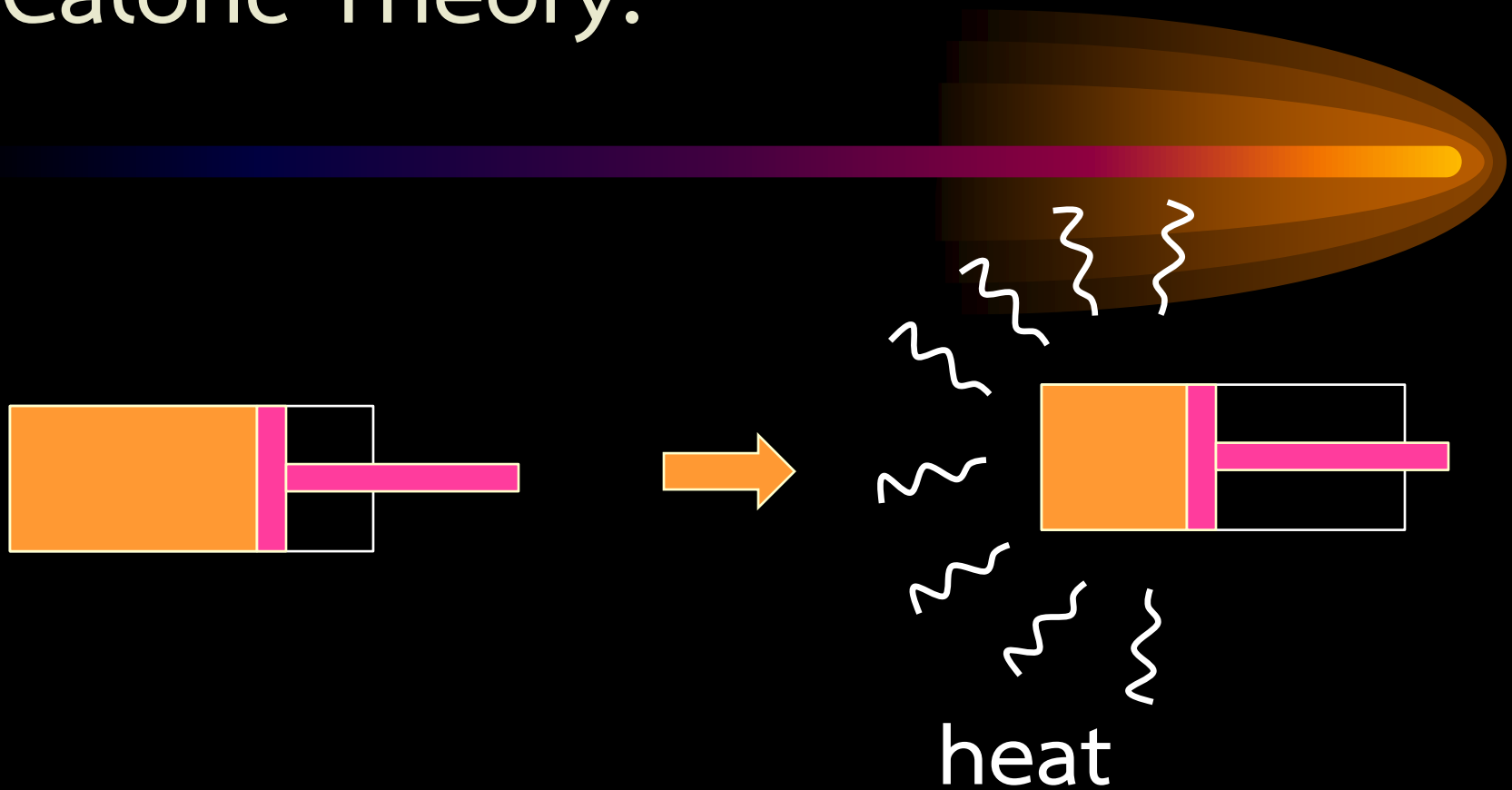
- พลังงาน
- การเปลี่ยนแปลงพลังงาน เมื่อสสารเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งทางกายภาพและทางเคมี
- ข้อมูลที่ได้ใช้ทำนายว่าปฏิกิริยาเกิดเคมีขึ้นได้เองหรือไม่
- ไม่สามารถบอกอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้

Antoine Lavoisier (1743-1794)

(อองตวน ลาวัวซิเยร์):

- ศึกษาการเผาไหม้ของสารและความร้อนที่เกิดขึ้น
- Caloric Theory: ความร้อนเป็นของไหล ไม่มีน้ำหนัก สารทุกชนิดมีความร้อนอยู่รอบอะตอม และสามารถปล่อยความร้อนออกสู่ภายนอกได้

Caloric Theory:



อัดแก๊สให้มีปริมาตรน้อยลง

- Count Rumford (1753-1814)
- Robert Julius Mayer (1814-1878)
- James Joule (1818-1889)
- Hermann von Helmholtz (1821-1894)



กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์
The First Law of Thermodynamics

ยุคปฏิวัติอุตสาหกรรม

นำพลังงานความร้อนจากไอน้ำมาเปลี่ยนรูปเป็น


พลังงานกล → เครื่องจักรกล

- Sadi Carnot (entropy) - J. C. Maxwell
- Rudolph Clausius - Lord Kelvin



กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

The Second Law of Thermodynamics

- Josiah Willard Gibbs
 - Lars Onsager
 - Peter Debye
 - Gilbert Lewis
 - William Giaugue (วิลเลียม จีโอะ)
- 

แนวคิดพื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์

(The Basic Concepts of Thermodynamics)

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

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

ตัวอย่าง: ต้มน้ำในภาชนะปิด ตั้งบนเตาไฟ



ระบบ = น้ำ + ภาชนะ + อากาศ
เหนือผิวน้ำ
สิ่งแวดล้อม = เตาไฟ + อากาศรอบๆ



ระบบปิด

ระบบ = น้ำ

สิ่งแวดล้อม = ภาชนะ + เตาไฟ +
อากาศรอบๆ + อากาศเหนือผิวน้ำ



ระบบเปิด

สภาวะและฟังก์ชันสภาวะ

สารละลาย ปริมาตร 1 ลิตร มีอุณหภูมิ 298 K ที่
ความดันบรรยากาศ

สมบัติมหภาคของสาร ได้แก่

อุณหภูมิ

ความดัน

ปริมาตร

เรียกว่า 'สภาวะของระบบ'

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์:

สภาวะ = สภาวะสมดุล

สมบัติมหภาคไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา

ฟังก์ชันสภาวะ (state function) หรือ ตัวแปร
สภาวะ (state variable) คือ ปริมาณที่ใช้บอก
สภาวะของระบบ

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: ตัวแปรหรือสมบัติที่ขึ้นกับ
ขนาดของระบบ เช่น



2. Intensive Variable: ตัวแปรหรือสมบัติที่ไม่ขึ้นกับ ขนาดของระบบ เช่น

ความดัน

ความหนาแน่น

อุณหภูมิ

ความเข้มข้น

ดัชนีหักเห

การเปลี่ยนแปลง:

มวล

ปริมาตร

ความดัน

อุณหภูมิ

พลังงาน

และชนิดของสารในระบบ



สมบัติเพียงข้อใดข้อหนึ่ง
เปลี่ยนแปลง



ถือว่าระบบ
เกิดการเปลี่ยนแปลง

งาน ความร้อน และพลังงานภายใน

งาน (work)

Physics:

งาน = แรง \times ระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่ไปตามแนวแรง

$$w = f \times l$$

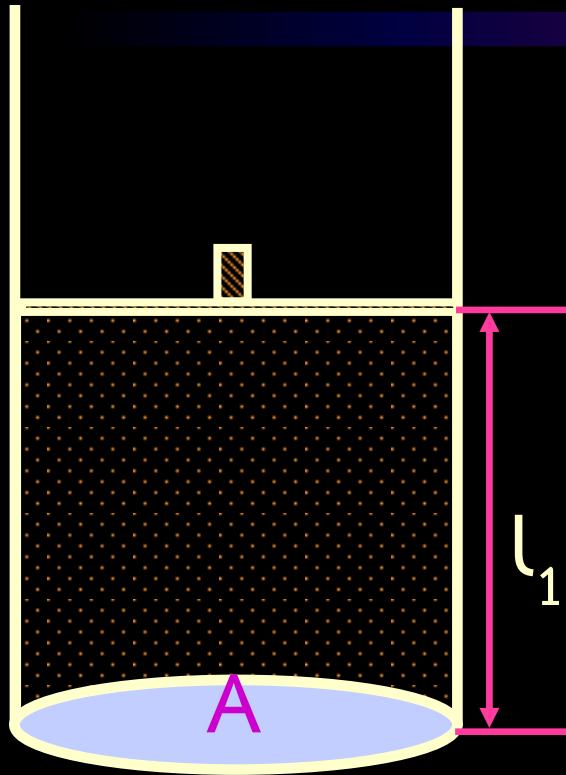
Thermodynamics:

งาน = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจาก

ความดันภายนอก

งาน = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดัน

ภายนอก



ระบบ = แก๊สในกระบอกสูบ

งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม (ระบบ
มีปริมาตรเพิ่มขึ้น, ขยายตัว)

- มีค่าเป็นลบ (negative value)

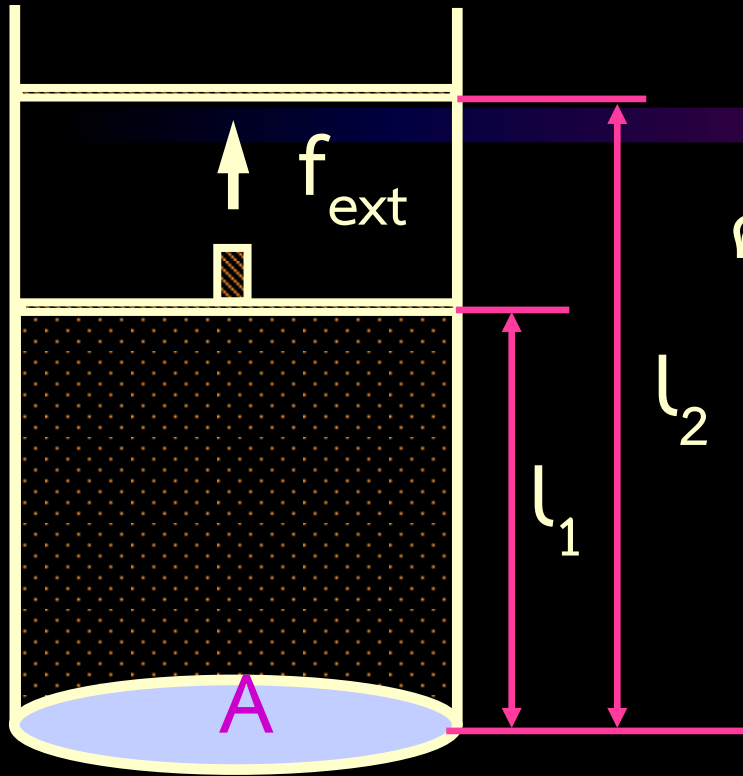
งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ (ระบบ
เล็กลง, หดตัว)

- มีค่าเป็นบวก (positive value)

∴ สมการคำนวณงานคือ

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

แก๊สขยายตัวต้านกับแรงดันจากภายนอก ขนาด = f_{ext}



ความยาวของกระบอกสูบเปลี่ยนจาก l_1 ไปเป็น l_2

โดยที่ $l_2 > l_1$

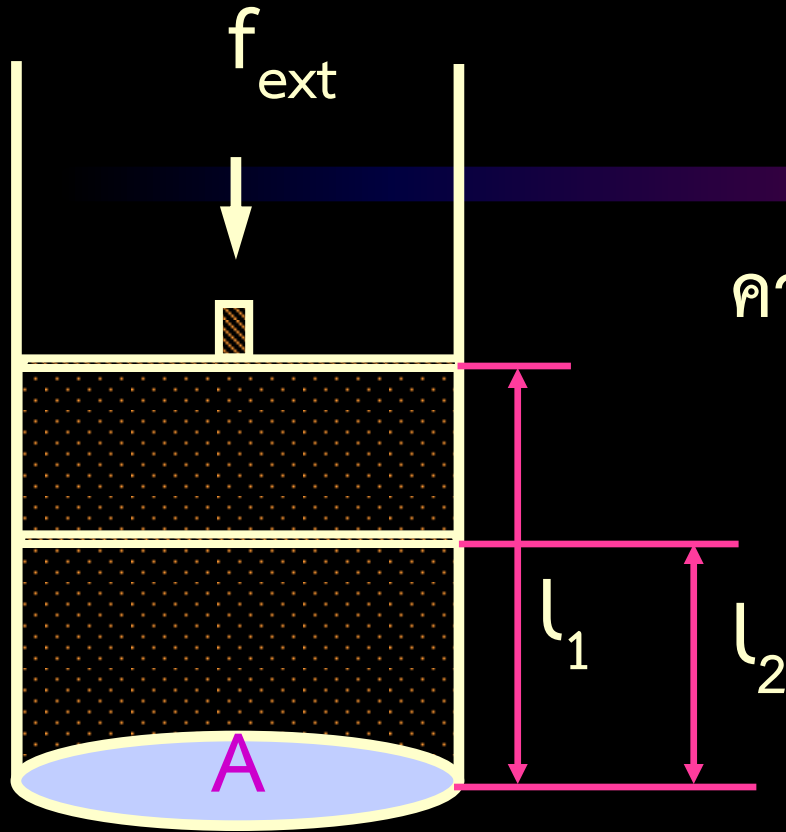
∴ งานที่เกิดขึ้นคือ

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

$(l_2 - l_1)$ เป็น 'บวก'

w ที่ได้มีค่าเป็น 'ลบ' เรียกว่า 'งานการขยายตัว'

ออกแรงกดกระบอกสูบ ขนาด = f_{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

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

$$A$$

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

และ $Al = V$

ดังนั้นจะได้

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

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

Exp.1 จงคำนวณงานที่เกี่ยวข้องเมื่อน้ำแข็ง 1 g ละลายหมดที่ อุณหภูมิ 0°C และความดัน 1 atm

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

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

สูตรคำนวณ: $w = -P_{\text{ext}}(\Delta V) = -P_{\text{ext}}(V_{\text{น้ำ}} - V_{\text{น้ำแข็ง}})$

$$V_{\text{น้ำแข็ง}} = 1 \text{ g} / (0.91 \text{ g/cm}^3) = 1.1 \text{ cm}^3$$

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

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

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

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

ถ้า P_{ext} ไม่คงที่ขณะที่ปริมาตรของระบบกำลัง
เปลี่ยนแปลง

คำนวณงานได้จาก:

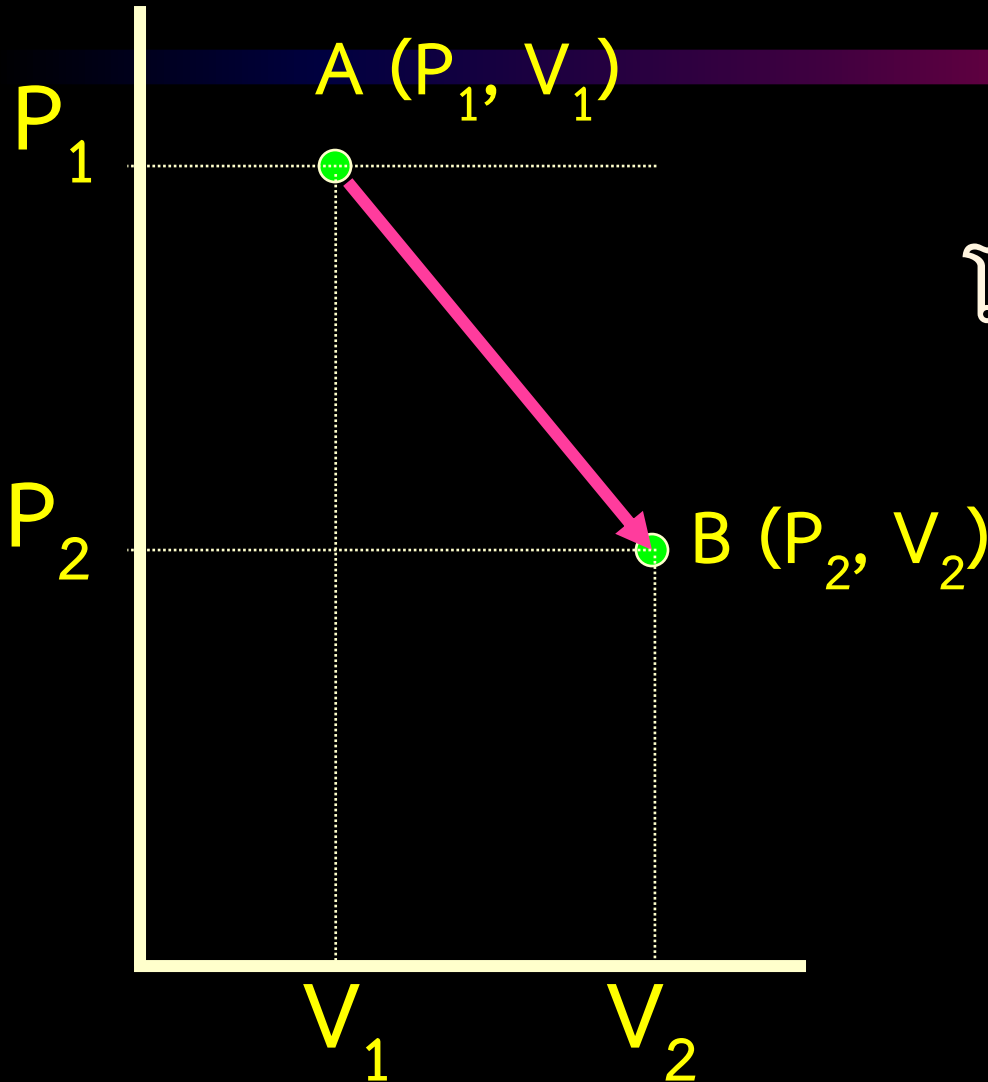
$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$



งานเป็นฟังก์ชันสถานะ
(State Function) หรือไม่?

สมมติ: แก๊สในกระบอกสูบเปลี่ยนสถานะด้วยการ

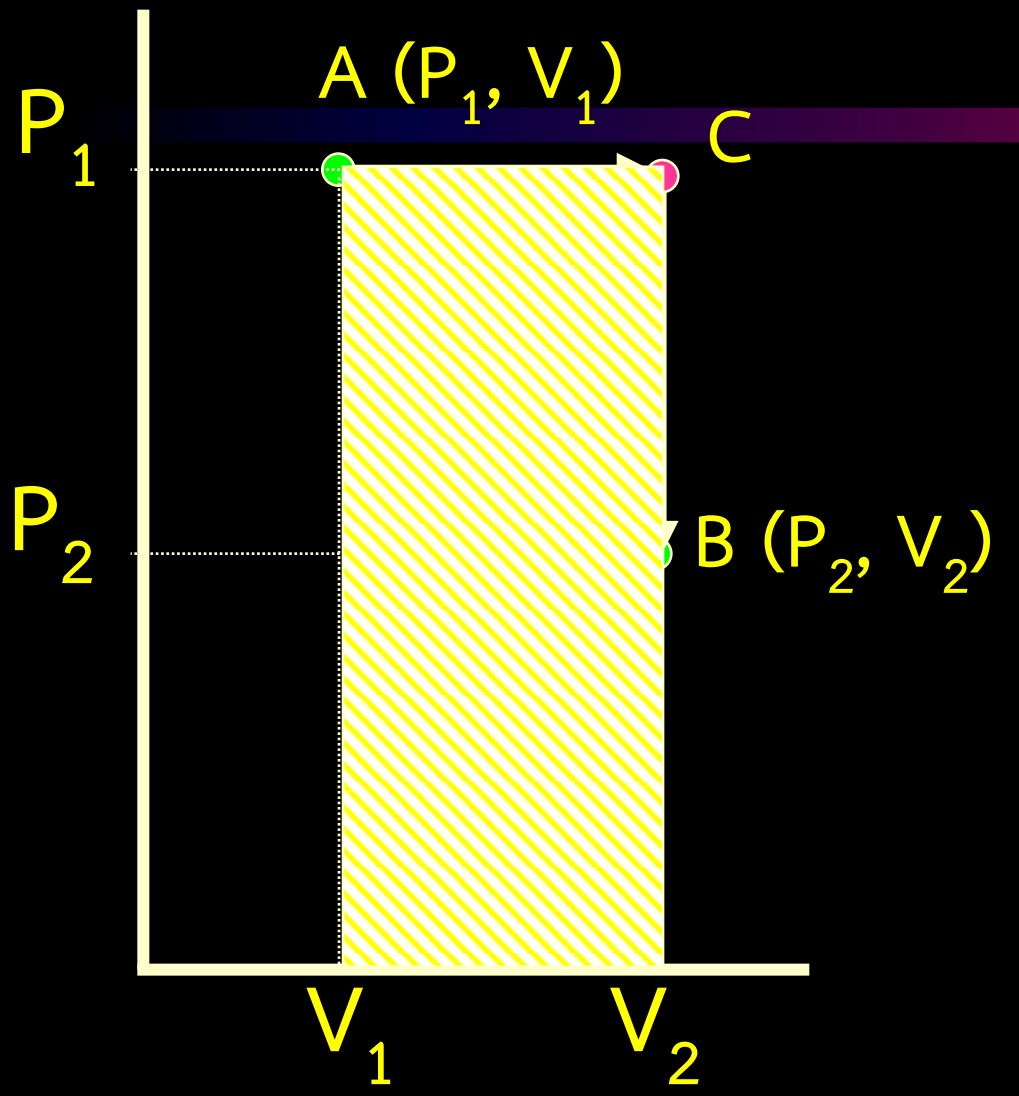
ขยายตัวจาก : $A (P_1, V_1) \longrightarrow B (P_2, V_2)$



โดย - อุณหภูมิคงที่

- ระบบอยู่ในสมดุลกับความดันภายนอกตลอดเวลา

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



จาก $A \longrightarrow C$

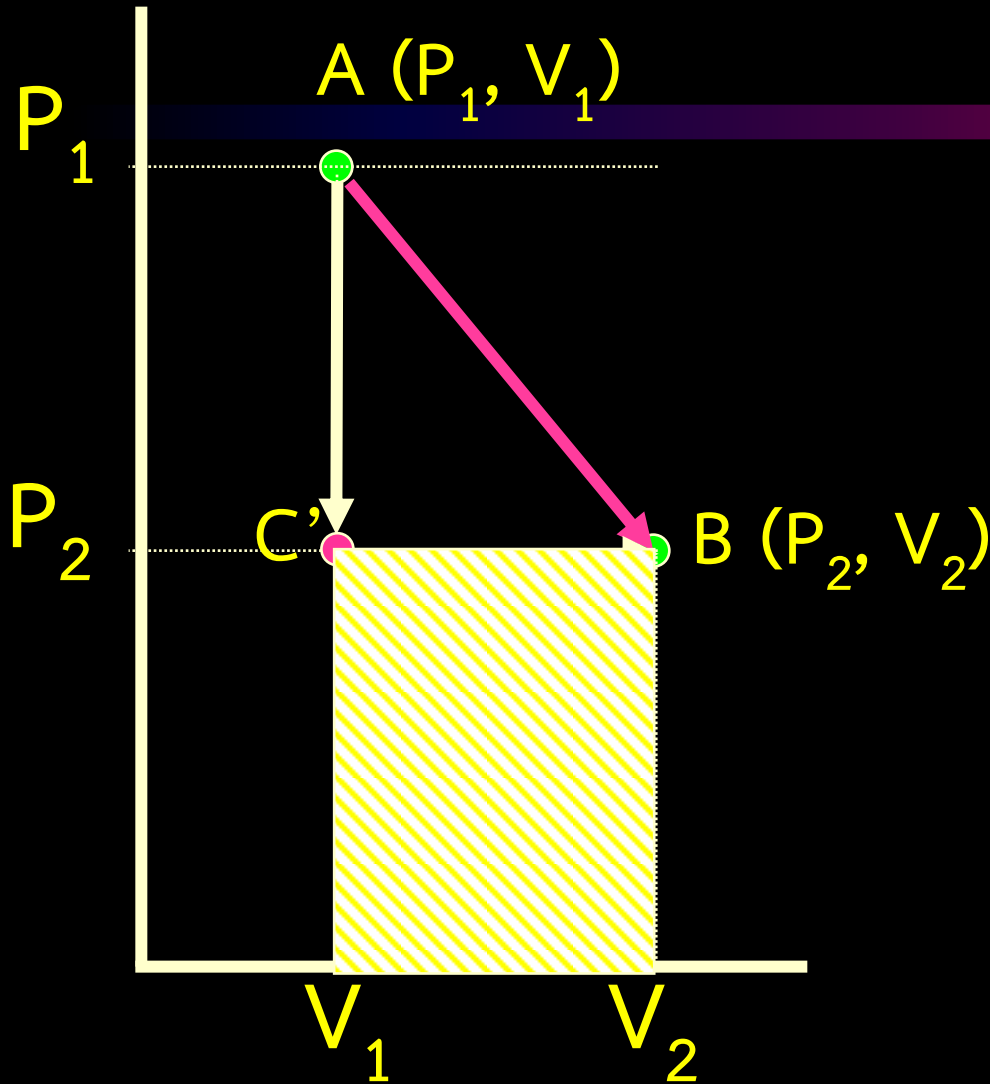
$$W_1 = -P_1(V_2 - V_1)$$
$$= -P_1\Delta V$$

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)

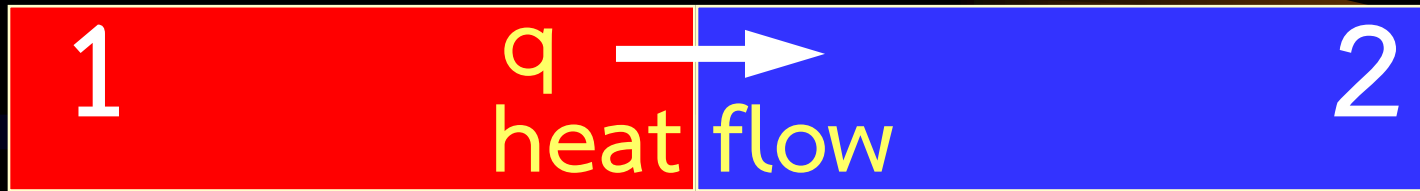
ความร้อน คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างระบบหรือระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิต่างกัน

สัญลักษณ์ : q

หน่วย : J, kJ, cal หรือ kcal

ความร้อน 'ไม่ใช่' ฟังก์ชันสถานะ

$$T_1 > T_2$$



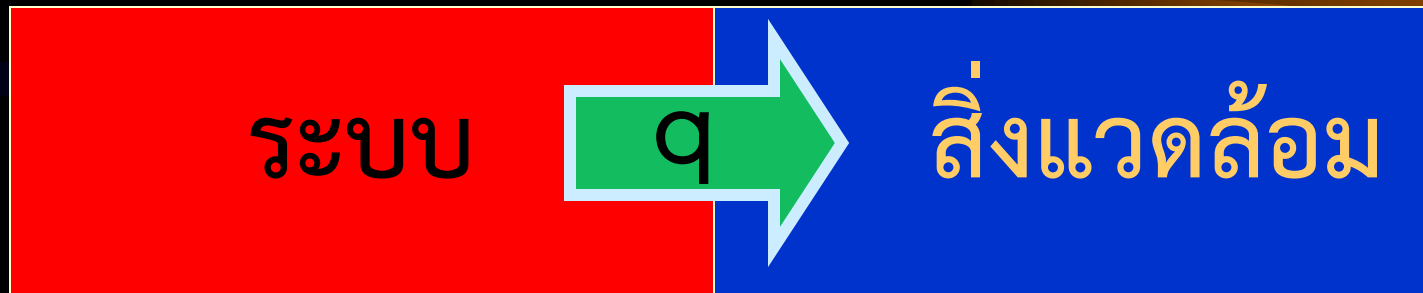
ที่สมดุล :



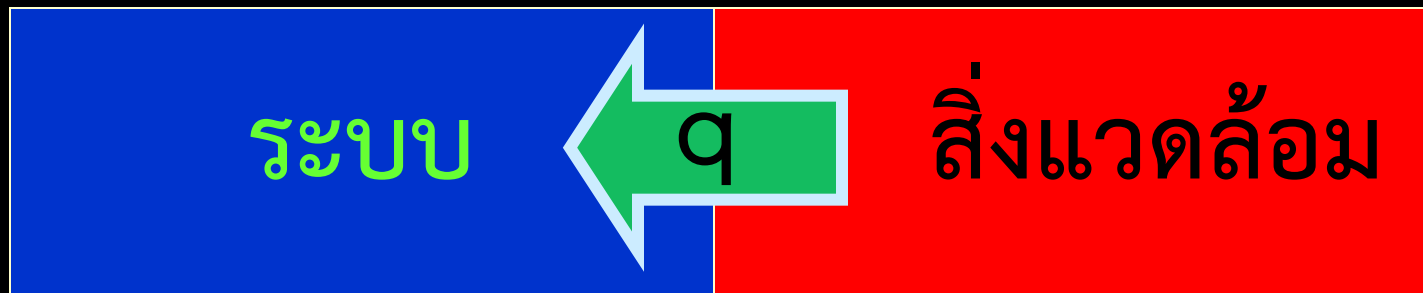
$$T_f$$

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 เป็นฟังก์ชันสถานะ : $\Delta U = U_2 - U_1$

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

$$\Delta U = w$$

‘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 แก๊สชนิดหนึ่งที่มีปริมาตร 1 L บรรจุอยู่ในกระบอกสูบ ซึ่งมีฉนวนหุ้มโดยรอบ ถ้าแก๊สนี้ขยายตัวจนปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 10 L โดยความดันภายนอกมีค่าคงที่เท่ากับ 1 atm ตลอดเวลา และการขยายตัวเกิดขึ้นช้ามาก จนถือว่าไม่มีแรงเสียดทานเกิดขึ้น จงคำนวณ

1) งาน (w) ที่เกิดขึ้น

$$\begin{aligned}\text{สูตรคำนวณ: } w &= - P_{\text{ext}} (\Delta V) \\ &= - (1 \text{ atm})(10 - 1 \text{ L}) \\ &= - (\cancel{9 \text{ L atm}})(\cancel{101.3 \text{ J/L atm}}) \\ &= - 911.7 \text{ J}\end{aligned}$$

2) การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔU) ของระบบ

มีฉนวนหุ้ม = ไม่มีการถ่ายเทความร้อน

= adiabatic process ($q = 0$)

$$\Delta U = \cancel{q} + w$$

ดังนั้น

$$\Delta U = w \text{ (จากข้อ 1)}$$

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

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

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \rightarrow 0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

พิจารณาปฏิกิริยา



เอนทาลปีต่อโมลของสาร

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

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา

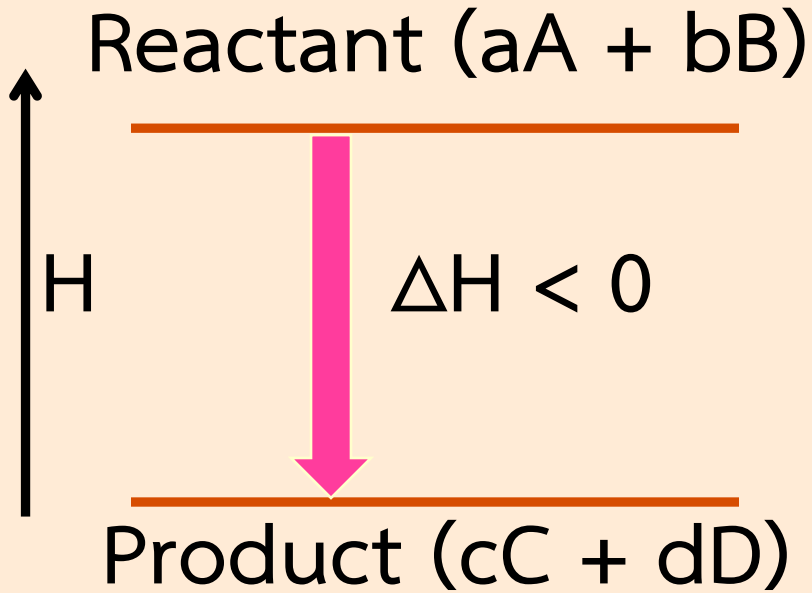
$$\Delta H = cH_c + dH_d - aH_a - bH_b$$

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

นั่นคือ

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

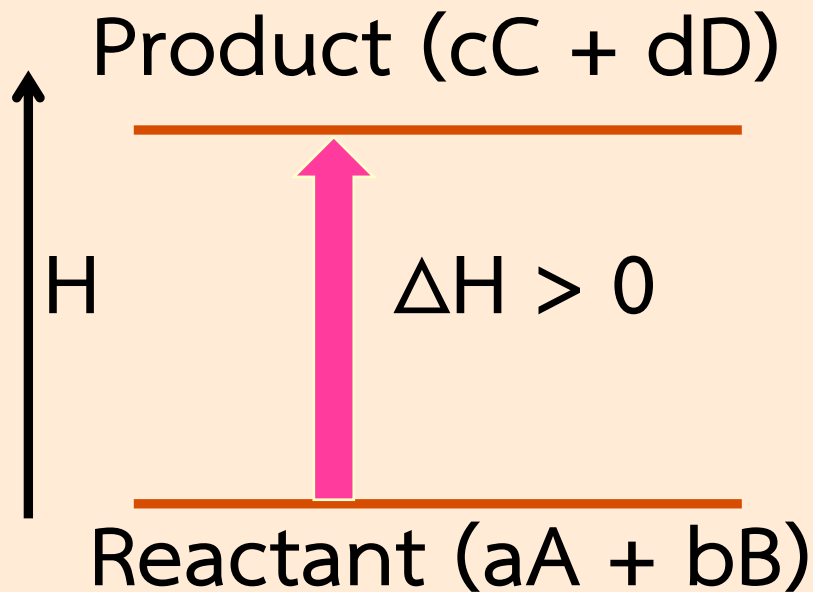
ในการเกิดปฏิกิริยาถ้า



- 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 $1,440\text{ cal}$ จงคำนวณ 1) ΔH และ 2) ΔU

กำหนด: ปริมาตรต่อโมลของน้ำแข็ง = 0.0196 L

ปริมาตรต่อโมลของน้ำ = 0.0180 L

1) คำนวณ ΔH ที่ความดันคงที่ ($\Delta P = 0$)

$$\Delta H = q_p$$

$$= 1,440\text{ cal/mol}$$

$$1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$$

$$= (1,440\text{ cal/mol})(4.184\text{ J/cal})$$

$$= 6,025\text{ J/mol}$$

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

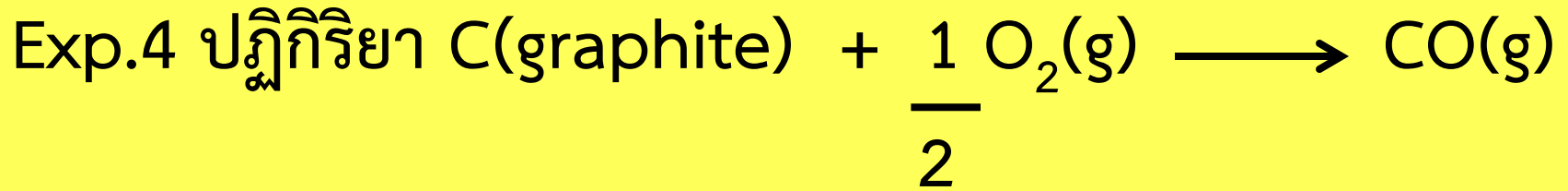
$$= -0.0016 \text{ atm L/mol}$$

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

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

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 $\Delta H = -110.42$ 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 $\Delta V = V_{CO} - (V_{O_2} + V_C)$

ถือว่า V ของแข็งเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ($V_C = 0$)

ดังนั้น $\Delta V = V_{CO} - V_{O_2}$

ถ้าถือว่า O_2 และ CO เป็น ideal gas

หา $P\Delta V$ จากการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของแก๊ส

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

จาก $P\Delta V = (\Delta n)RT$

$$\begin{aligned}&= (1/2 \text{ mol})(0.0083 \text{ kJ/K mol})(298 \text{ K}) \\ &= 1.24 \text{ kJ}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}&= -110.42 - 1.24 \text{ kJ} \\ &= -111.66 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ความจุความร้อน (Heat capacity, C)

ความจุความร้อน คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สารในระบบ มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 K หรือ 1 °C

ความจุความร้อนโมลาร์ (molar heat capacity) คือ ความร้อนที่ทำให้สาร 1 โมล มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 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 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 $\gamma = 1$

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

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

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

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

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

$$= 3R\Delta T$$

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

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

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

เทอร์โมเคมี (Thermochemistry)

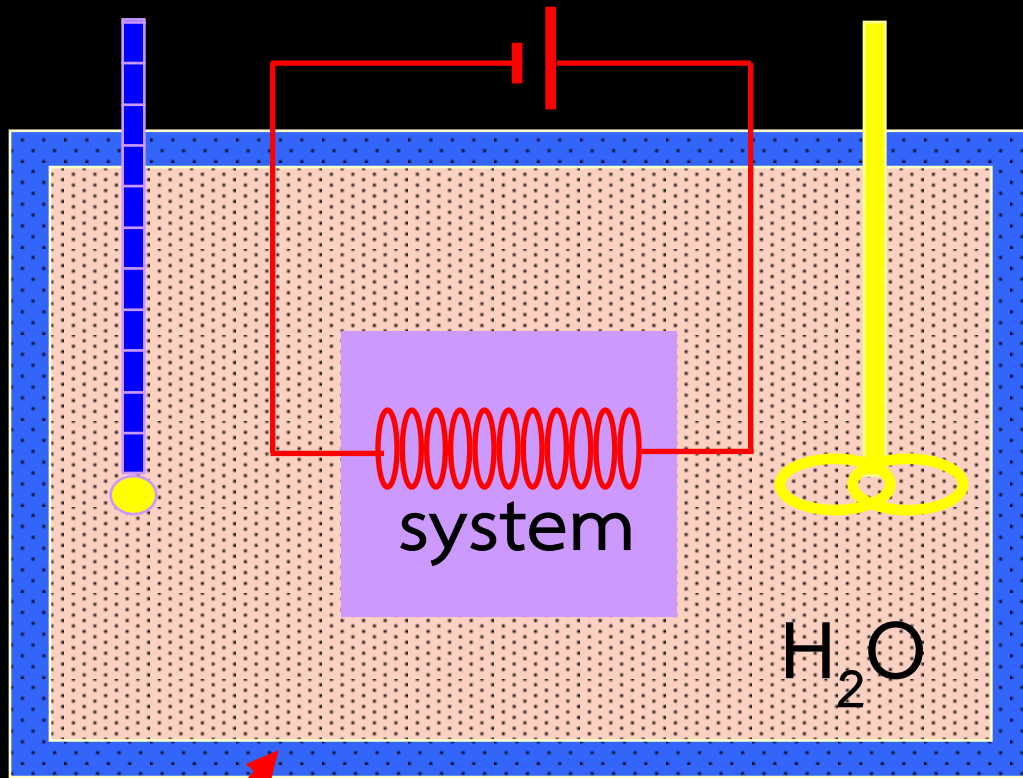
- **เทอร์โมเคมี:** ศึกษาความร้อนในปฏิกิริยา การเกิดสารละลาย และการเปลี่ยนสถานะ
- ค่า q และ ΔH ของปฏิกิริยา อ้างอิงจาก**สภาวะมาตรฐาน** ($P = 1 \text{ atm}$ และ $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ หรือ T .ใดๆ
- เรียก ‘การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน’ **standard enthalpy change, ΔH°_{298} หรือ ΔH°**
- สมการเคมีที่มีค่า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

การหาปริมาณความร้อนในปฏิกิริยา

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

Bomb Calorimeter

Thermometer เครื่องวัดอุณหภูมิ



- V คงที่
- T เปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา
- ความร้อนถูกถ่ายเทให้แก่ น้ำหรือถ่ายเทออกจากน้ำ

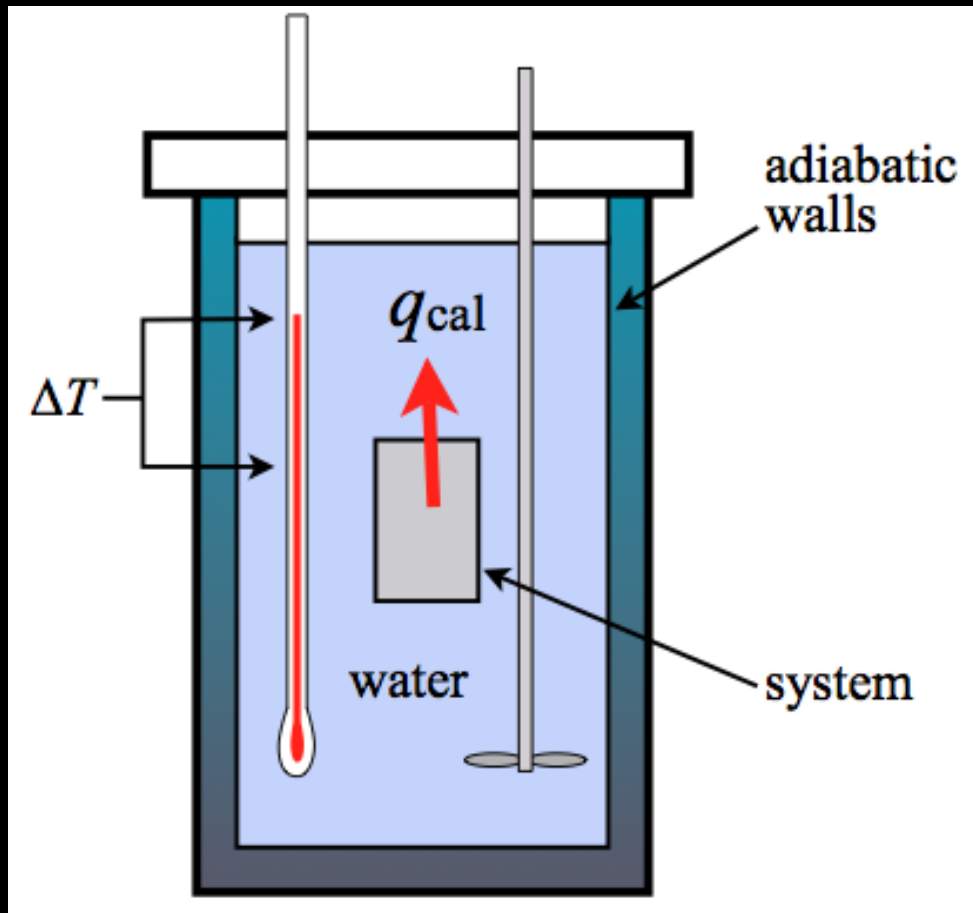
$$q = \Delta U$$

ฉนวน

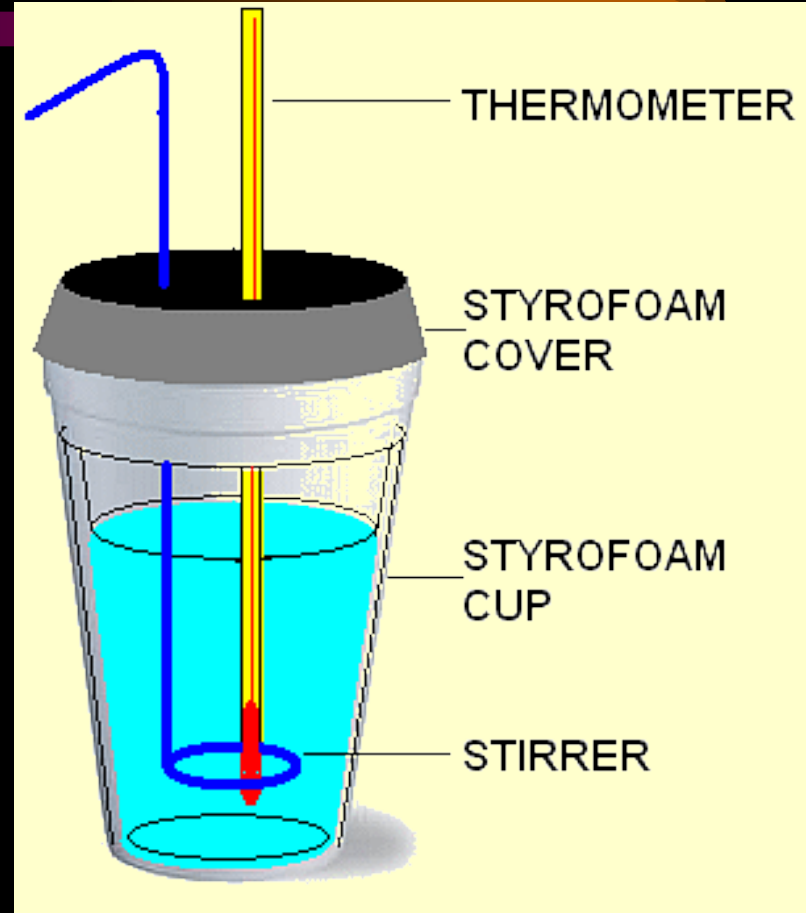
*ตัวบอมบ์ทำจากเหล็กกล้า เพื่อให้ V คงที่

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 (= ΔH)

m = มวลของระบบ

s = ความร้อนจำเพาะของระบบ

ΔT = ความแตกต่างของอุณหภูมิ

H เป็นฟังก์ชันสถานะ

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่ความดันคงที่ $\Delta P = 0$

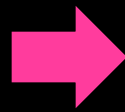
จะได้

$$\Delta H = q_p$$

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 ΔH ของปฏิกิริยาประเภทใดได้บ้าง?

1) ปฏิกิริยาหลายขั้นตอน

กฎของเฮส (Hess' Law): การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

2) ปฏิกิริยาการเกิดสาร

เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of Formation)

3) เอนทาลปีกับพลังงานพันธะ (Bond Energy)

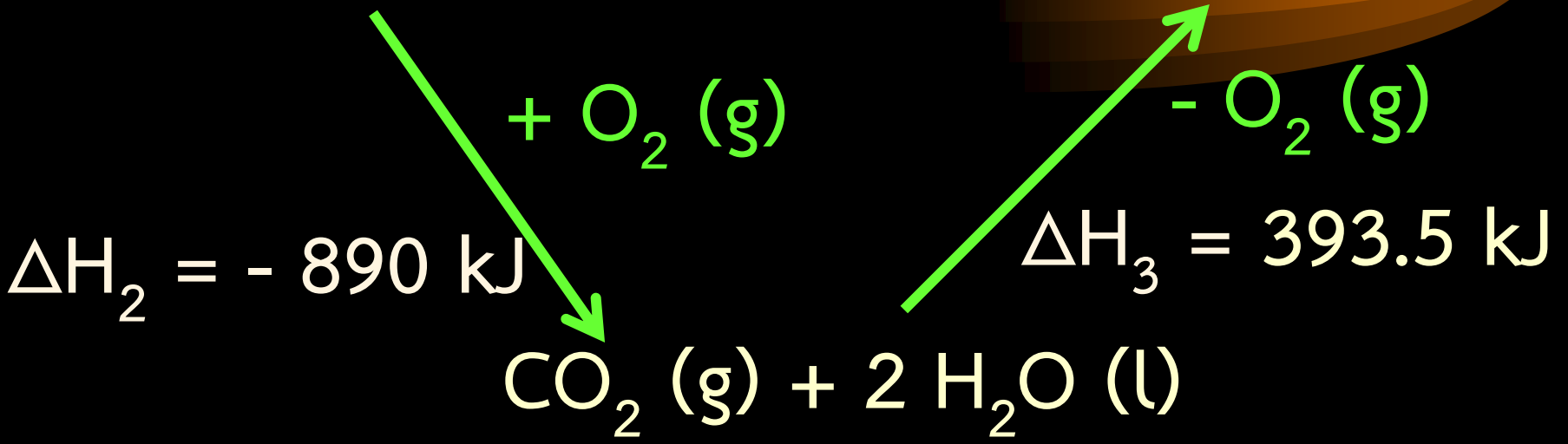
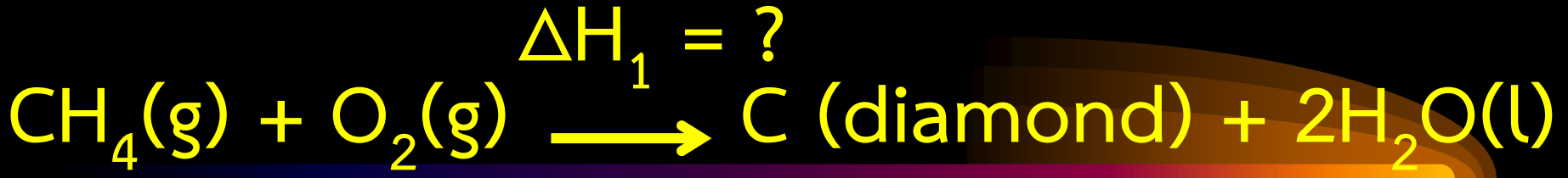
1) กฎของเฮส (Hess' Law)

1) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวมจะเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

2) ถ้ากลับปฏิกิริยา เครื่องหมายของ ΔH จะเปลี่ยนเป็นตรงกันข้าม

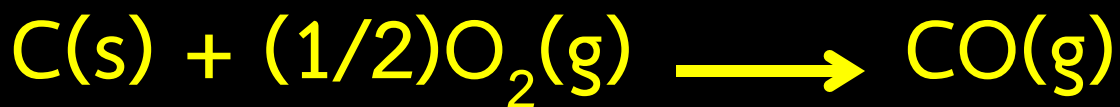
3) ถ้าเพิ่มหรือลดจำนวนโมลของสารในสมการจะต้องเพิ่มหรือลดค่า ΔH โดยการคูณหรือหารด้วยเลขตัวเดียวกัน

ตัวอย่าง: การสังเคราะห์เพชรจากมีเทน

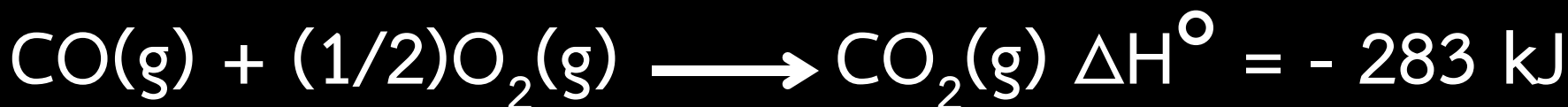


คำตอบคือ $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -890 + 393.5 = -496.5 \text{ kJ}$

Ex. 7 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



จากข้อมูลต่อไปนี้



วิธีทำ



วิธีทำ (ต่อ)

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

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

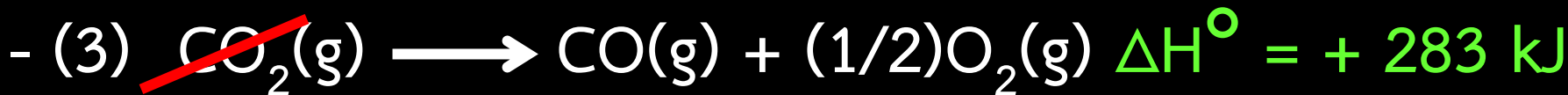
$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= (-393) - (-283) \text{ kJ} \\ &= -110 \text{ kJ}\end{aligned}$$

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

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

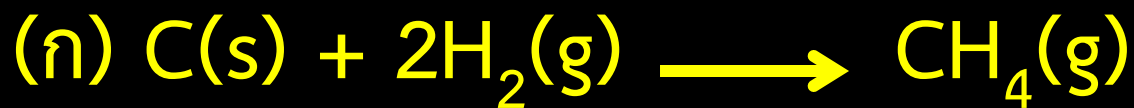


จะเห็นว่า $(1) = (2) - (3)$



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

Ex. 8 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



เมื่อกำหนด ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



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



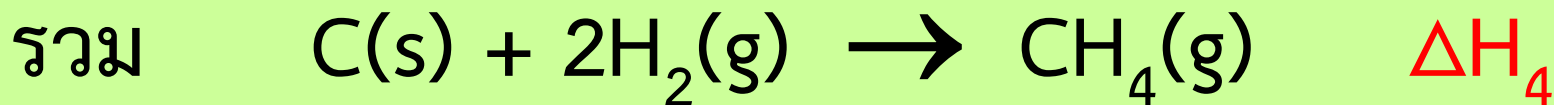
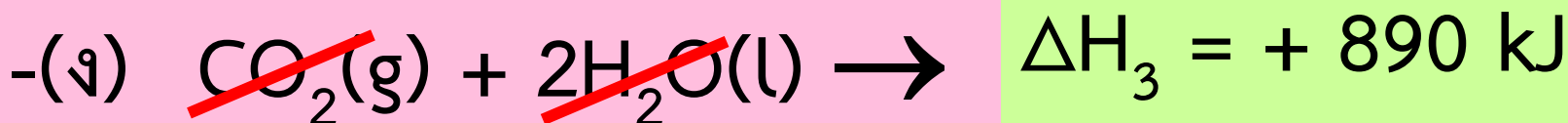
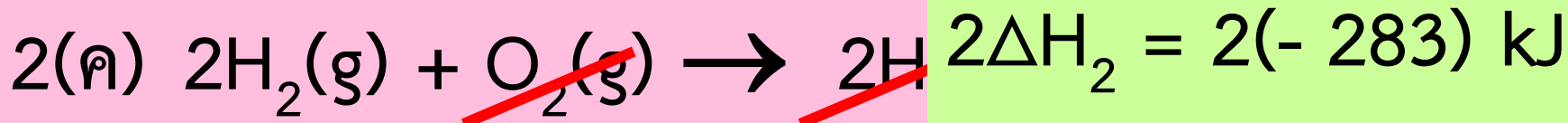
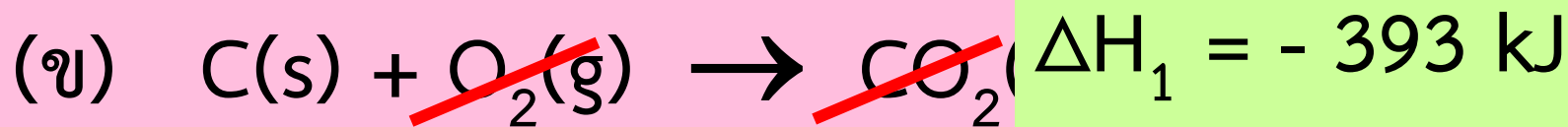
$$\Delta H^\circ = - 285 \text{ kJ}$$



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

วิธีทำ

จะเห็นว่า (ก) = (ข) + 2(ค) - (ง)



$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_4 &= \Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -393 + 2(-283) + 890 \text{ kJ} \\ &= -73 \text{ kJ} \end{aligned}$$



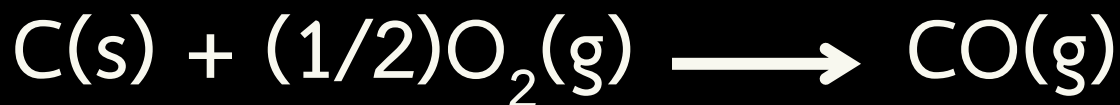
การบ้าน

แบบฝึกหัดข้อ 3

2) เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of formation)

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

เช่น ปฏิกิริยาการเกิด CO



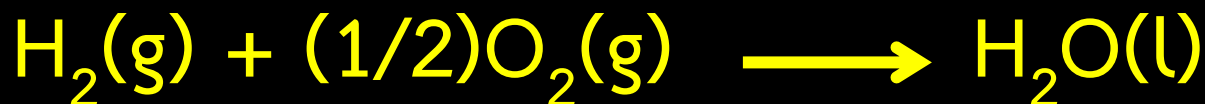
เอนทาลปีของปฏิกิริยา $\Delta H^\circ = -111 \text{ kJ}$

เอนทาลปีของการเกิด CO คือ

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

เอนทาลปีของการเกิด H₂O คือ

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



ตามนิยามของ ΔH°_f จะถือว่า ธาตุทุกชนิดในสภาพ

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

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

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


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

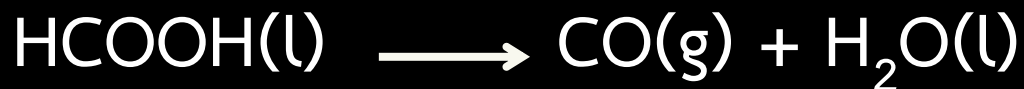
เมื่อทราบค่า ΔH°_f จะสามารถ คำนวณหาเอนทาลปีของ
ปฏิกิริยาใดๆ (ΔH°) ได้จาก

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

ตัวอย่างค่าเอนทาลปีของการเกิดสารบางชนิด แสดงใน

ตาราง 8.1

Ex.9 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยาการเกิด



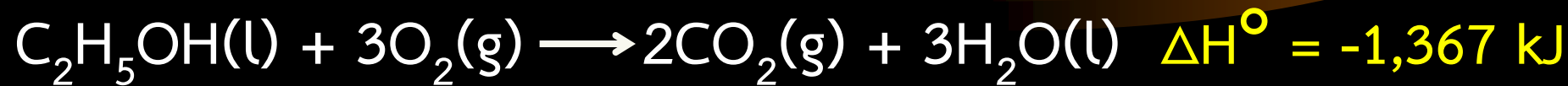
โดยใช้ข้อมูลในตาราง 8.1

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



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

$$-1,367 \text{ kJ} = 2\Delta H^\circ_f(CO_2, g) + 3\Delta H^\circ_f(H_2O, l)$$

$$- \Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) - 3\Delta H^\circ_f(O_2, g)$$

$$- 1,367 \text{ kJ} = 2(-393) + 3(-285) - \Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) - 3(0) \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) = (-786) + (-855) + 1,367 \text{ kJ} = -274 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) = -274 \text{ kJ/mol}$$

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

วิธีทำ: จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแนฟทาลีน



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

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

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

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

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

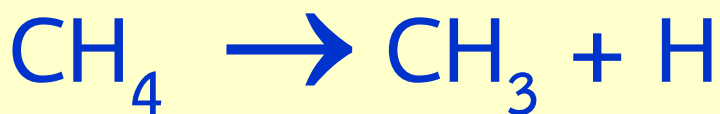
3) เอนทาลปีกับพลังงานพันธะ (Bond Energy)

พลังงานที่ใช้เพื่อเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างอะตอม เพื่อสลายพันธะของโมเลกุล

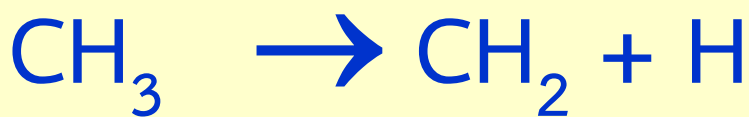


มีการสลายพันธะเดิม H – H และสร้างพันธะใหม่ C – H
การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยานี้ เกี่ยวข้องโดย
ตรงกับพลังงานพันธะ

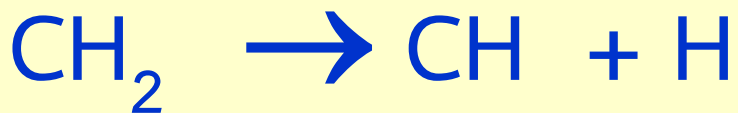
1. เอนทาลปีพันธะสลายตัว (Dissociation bond enthalpy)



$$\Delta H^\circ_{298} = 422 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = 364 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = 385 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = 335 \text{ kJ}$$

2. เอนทาลปีพันธะเฉลี่ย (Average bond enthalpy)

พลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการทำลายพันธะระหว่างคู่
อะตอมใดๆ 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° ของปฏิกิริยา $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g})$

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

$$\Delta H^\circ = 1664 \text{ kJ/mol}$$

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’

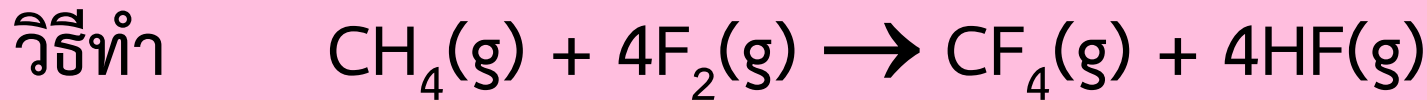
‘สลาย – ดูด’

Ex.10 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา



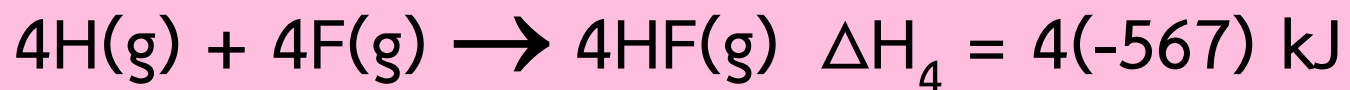
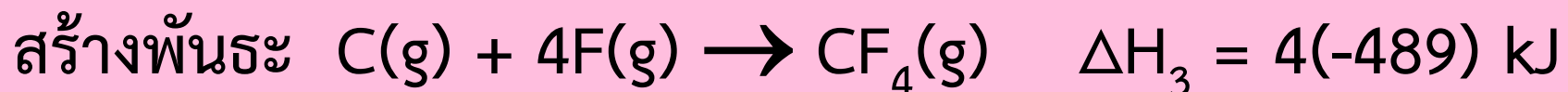
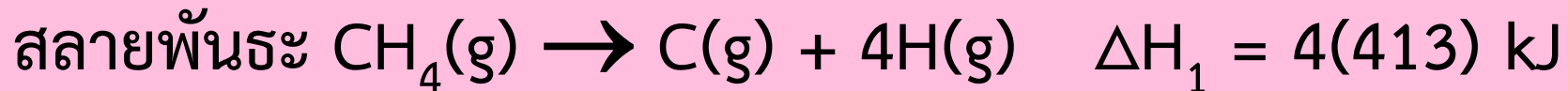
กำหนดพลังงานพันธะดังนี้

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



‘สลายพันธะ’

‘สร้างพันธะ’



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

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

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

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

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

$$\text{รวม} = -2447 \text{ kJ}$$

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

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

ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔH กับอุณหภูมิ

- ΔH° ปกติ คำนวณที่สภาวะ STP (P, T คงที่)
- ΔH° 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 ΔH° ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T

(T > 298 K)

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

ถ้า ช่วงอุณหภูมิแคบๆ ถือว่า ΔC_p° 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 ΔC_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 ΔH°_f ของ กลูโคสและกรดแลกติกมีค่าเท่ากับ $-1,274$ และ -694 kJ/mol และความจุความร้อนต่อโมลมีค่าคงที่เท่ากับ 218.9 และ 127.6 J/K mol ตามลำดับ จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยานี้ ที่ 37°C

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

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{prod}} - \sum(\Delta H^\circ_f)_{\text{react}}$$

$$= 2(-694) - (-1,274)$$

$$= -114 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}C_p^{\circ} &= \sum(C_p^{\circ})_{\text{prod}} - \sum(C_p^{\circ})_{\text{react}} \\&= 2(127.6) - 218.9 \\&= 36.3 \text{ J/K mol} \\&= 0.0363 \text{ kJ/K mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{310} &= \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C_p^{\circ}(310 - 298) \\&= -114 + (0.0363)(12) \\&= -133.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$



การบ้าน

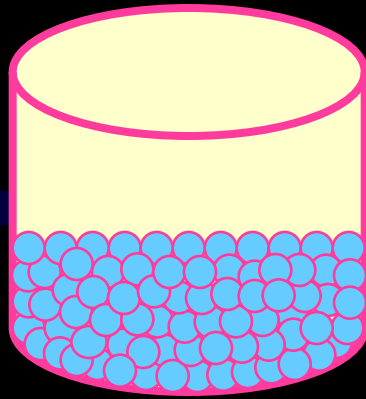
แบบฝึกหัดข้อ 12

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง

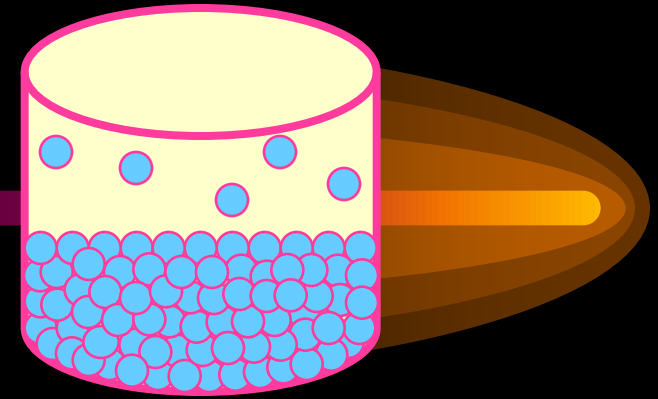
และการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้

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

การระเหยของน้ำ



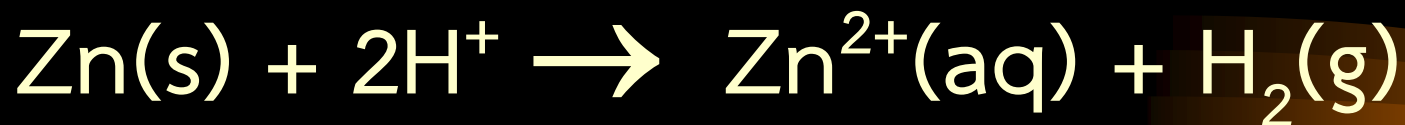
น้ำ



น้ำ + ไอน้ำ

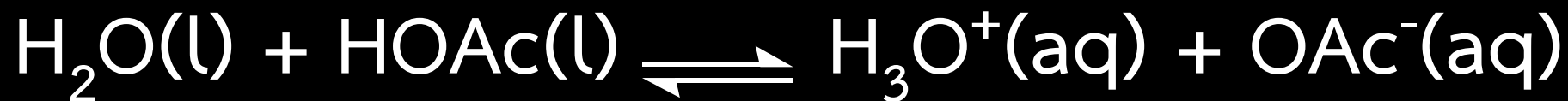
- เกิดได้เองตลอดเวลา
- น้ำดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อม
(พลังงานของระบบเพิ่มขึ้น)
- ความไม่เป็นระเบียบ (S) สูงขึ้น (ของเหลว \rightarrow ไอ)

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_{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

ตัวอย่าง: ความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของสาร

ของเหลว \leftrightarrow ไอ

เกิดที่ 'จุดเดือด' ของสารนั้น ที่ $P = 1 \text{ atm}$ และเป็นกระบวนการผันกลับได้

$q_{\text{rev}} =$ ความร้อนแฝง (ΔH) ของการเปลี่ยนสถานะ

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อของเหลวกลายเป็นไอ

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

ΔH_{vap} = ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ

T_b = จุดเดือดของสาร

Ex.13 จงคำนวณ ΔS , ΔU , q และ w สำหรับการกลายเป็นไอของน้ำ 1 mol ที่ 100°C และความดัน 1 atm กำหนดให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำเท่ากับ 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

$$w = -P\Delta V$$

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

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

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

$$= -RT$$

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

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

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

ถ้าเป็นกระบวนการไอโซเทอร์มอล

$$\Delta U = 0$$

$$q = -w$$

ถ้าเป็นกระบวนการไอโซเทอร์มอลและผันกลับ

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

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

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

Ex.14 จงคำนวณ ΔH , ΔU และ ΔS เมื่อแก๊สฮีเลียม 1 mol มีความดันเปลี่ยนจาก 1 atm เป็น 0.1 atm ที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

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 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

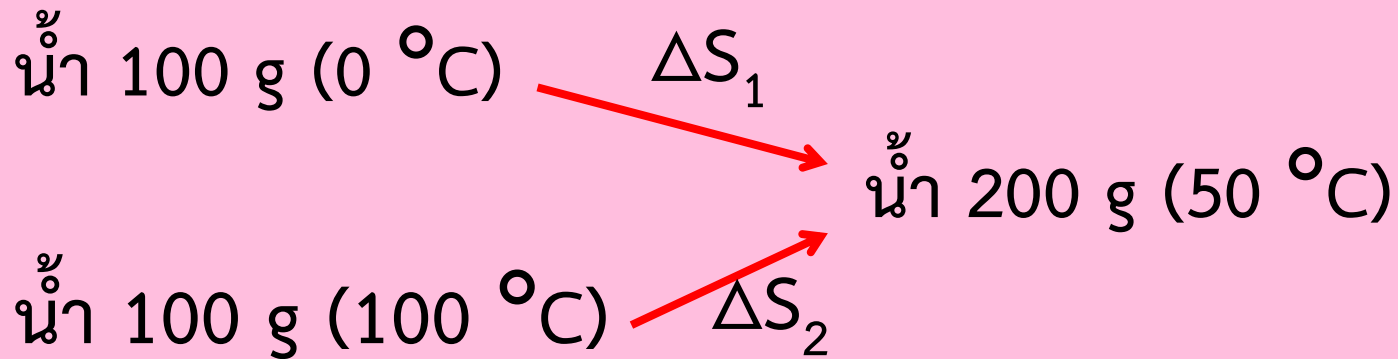
$$Dq_{\text{rev}} = nCdT$$

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

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

Ex.15 จงคำนวณ 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)

กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและไม่ผันกลับ

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

กระบวนการที่ผันกลับได้

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

เมื่อ ΔS_{tot} คือผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี
ของระบบและสิ่งแวดล้อม

ถ้า ΔS = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ

ΔS_{surr} = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของ
สิ่งแวดล้อม

จะได้

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

Ex.16 ระบบที่มีจำนวนหุ้มระบบหนึ่งประกอบด้วยภาชนะ 2 ใบ ใบแรกบรรจุน้ำซึ่งอยู่ในสมดุลกับไอน้ำที่ 100°C และ 1 atm ภาชนะใบที่ 2 บรรจุน้ำซึ่งอยู่ในสมดุลกับน้ำแข็งที่ 0°C และ 1 atm ถ้านำภาชนะทั้งสองนี้มาต่อกันจะเกิดการถ่ายเทความร้อนเป็นปริมาณ Q จากภาชนะที่ 100°C ไปยังภาชนะที่ 0°C (สมมติว่าต่อกันภายในช่วงเวลาสั้นมาก Q มีค่าน้อยมาก และอุณหภูมิของภาชนะทั้งสองไม่เปลี่ยนแปลง) จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ และแสดงให้เห็นว่าสำหรับกระบวนการนี้ (ซึ่งเกิดขึ้นได้เองและผันกลับไม่ได้) ΔS_{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 $\Delta S = \frac{q}{T}$

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

$$\begin{aligned}\text{จาก } \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S \\ &= +0.001Q\end{aligned}$$

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

กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์

(The Third Law of Thermodynamics)

- ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของระบบที่อุณหภูมิต่ำ
- เมื่ออุณหภูมิลดลง ระบบใดๆ จะมีความเป็นระเบียบสูงขึ้น หรือ มีเอนโทรปีลดลง
- ‘ที่อุณหภูมิต่ำ 0 K เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ทุกชนิดในสภาพผลึกสมบูรณ์แบบมีค่าเท่ากับศูนย์’

$$S_0 = 0$$

เอนโทรปีสัมบูรณ์ (Absolute entropy) ของสาร
บริสุทธิ์ที่ T อื่นๆ หาได้จากการอ้างอิงกับค่า S_0

การคำนวณ S ของสารใดๆ ที่อุณหภูมิ T

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

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)

- เขียนกราฟระหว่าง C_p/T กับ T

$S_T =$ พท. ใต้กราฟจาก 0 ถึง T

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

จากตาราง 8.2

- S°_{298} หรือ S° ของ gas > liquid > solid
- S° มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักอะตอม

เอนโทรปีของการเปลี่ยนแปลงสถานะ (ΔS_{trans}):

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}}$$

การคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยา

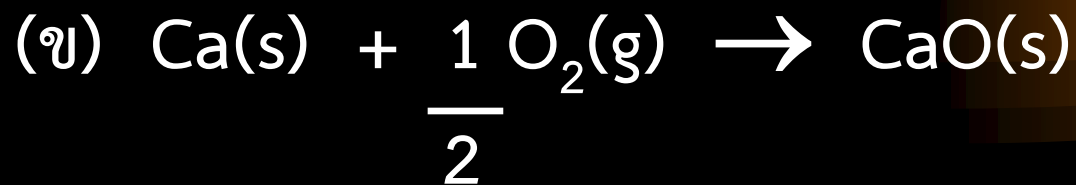
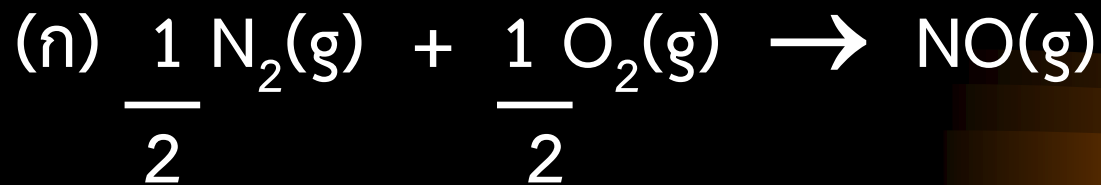
เคมีใดๆ



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

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

Ex.17 จงคำนวณ ΔS° สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



โดยใช้ข้อมูลจากตาราง 8.2

วิธีทำ:

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

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

เอนโทรปีกับทิศทางของปฏิกิริยาเคมี

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

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

- กระบวนการที่ผันกลับได้

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

Ex.18 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ด้วยแสงเกิดขึ้นดังสมการ



ปฏิกริยานี้เกิดขึ้นได้เองที่สภาวะมาตรฐานหรือไม่ กำหนดให้

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

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

วิธีทำ:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &\quad - 6S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 6S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= 212 + 6(205) - 6(214) - 6(70) \\ &= -262 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\
&\quad - 6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\
&= -1,273 + 6(0) - 6(-393) - 6(-285) \\
&= 2,795 \text{ kJ} \quad (\Delta H^\circ \text{ เป็น } + \text{ ระบบรับความร้อน})
\end{aligned}$$

∴ สิ่งแวดล้อมคายความร้อน = 2,795 kJ

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

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

เอนโทรปีรวมมีค่าลดลง ∴ 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 $\Delta G < 0$

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 $T > 373 \text{ K}$

ความหมายของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs Free energy, G)

‘ ΔG ของปฏิกิริยาใดๆ หมายถึง งานในรูปอื่นๆ ที่
นอกเหนือจากงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร’

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

$\therefore \Delta G = w'$

ΔG หมายถึง งานในรูปอื่นๆ ที่นอกเหนือจากงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร

พลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐาน

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

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

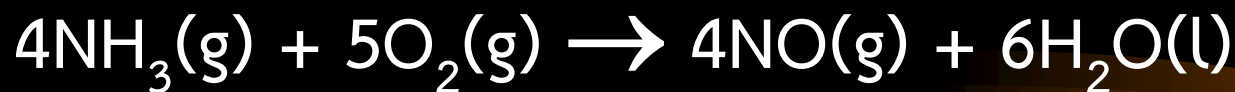
ΔG°_f = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในปฏิกิริยาการเกิดสารบริสุทธิ์ 1 โมล (ตารางที่ 8.3)

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 $\Delta G < 0$

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

ΔG° เป็น (-) \therefore ปฏิกิริยาเกิดได้เอง



แบบฝึกหัดข้อ

15, 18, 20, 21, 23