



01403115-60

# อุณหพลศาสตร์เบื้องต้น

## Thermodynamics

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี  
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

# เนื้อหา

1. งาน ความร้อน พลังงานภายใน
2. กฎข้อที่หนึ่ง
3. เอนทัลปี สมการเทอร์โมเคมี
4. เอนโทรปี
5. กฎข้อที่สอง
6. กฎข้อที่สาม
7. พลังงานอิสระของกิบส์

# อุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics)

- การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบและ  
สิ่งแวดล้อมในรูปของความร้อนและงาน และ  
บอกทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายใต้สภาวะ  
หนึ่ง

# ระบบและสิ่งแวดล้อม

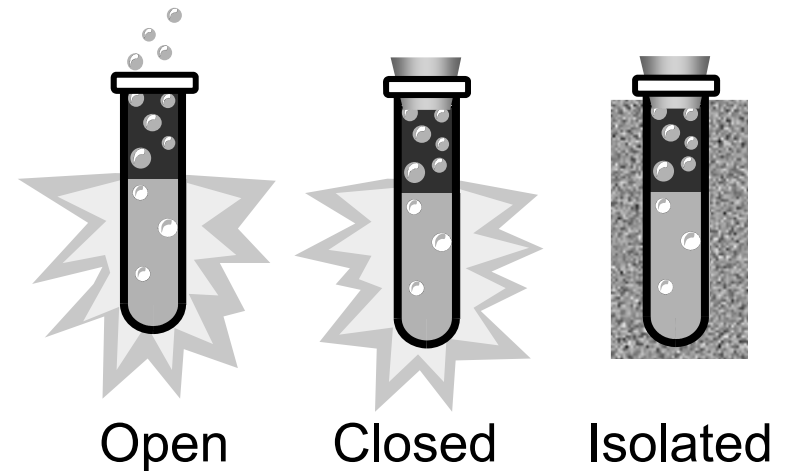
ระบบ (system) สิ่งที่เราสนใจศึกษา

สิ่งแวดล้อม (environment) ส่วนอื่น ๆ ที่มีผลต่อสิ่งที่เราสนใจ

จักรวาล (universe) ระบบและสิ่งแวดล้อม

ระบบแบบต่างๆ 3 ระบบ

- ระบบเปิด (Open system)
- ระบบปิด (Closed system)
- ระบบโดดเดี่ยว (Isolated system)



- ระบบมีฉนวนความร้อน (adiabatic system)

# การจำแนกชนิดของระบบ

ระบบ	ระบบประกอบด้วย	ขอบเขต	ชนิดของระบบ
น้ำแข็ง→น้ำ	น้ำ, น้ำแข็ง	ปีกเกอร์	ระบบปิด (ไม่สนใจการระเหย)
น้ำ → ไอน้ำ	น้ำ, ไอน้ำ	ปีกเกอร์	ระบบเปิด
	น้ำ, ไอน้ำ	ภาชนะปิด	ระบบปิด
Baking Soda + Vinegar	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$	ปีกเกอร์	ระบบเปิด
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$	ภาชนะปิด	ระบบปิด
	+ แคลอริมิเตอร์ *	แคลอริมิเตอร์*	ระบบ adiabatic
	+ บอมป์แคลอริมิเตอร์ *	บอมป์แคลอริมิเตอร์*	ระบบ isolated

# การอธิบายระบบ

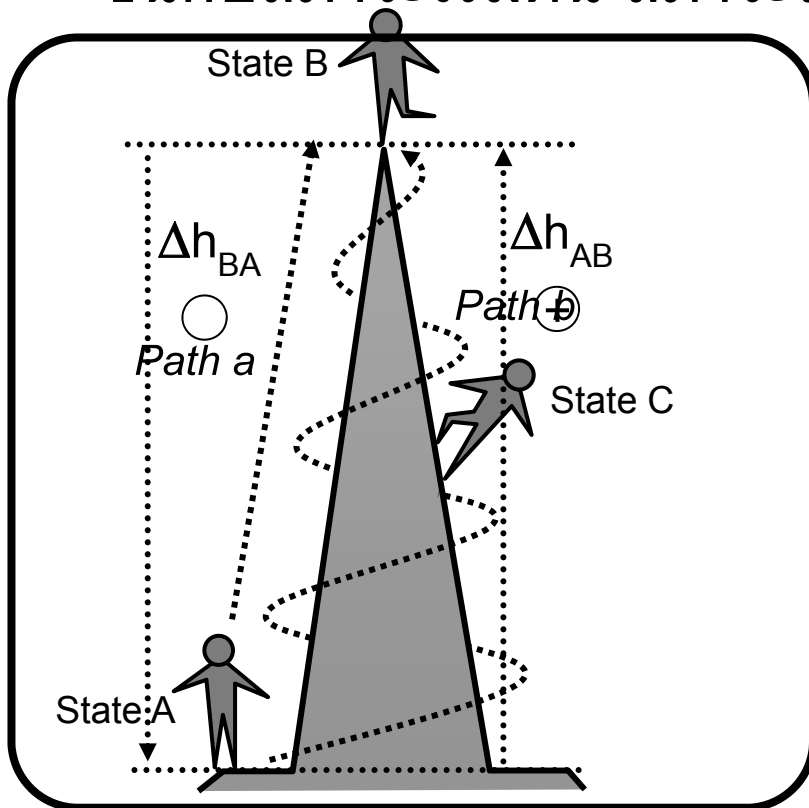
- สถานะของระบบ (state of a system) คือ สมบัติมหัพภาค (macroscopic property) ของระบบใช้อธิบายลักษณะของระบบ เช่น ความดัน อุณหภูมิ ฯลฯ
  - การระบุสถานะของระบบต้องใช้ ชุดของฟังก์ชันสถานะ
  - ถ้าสมบัติตัวหนึ่งตัวใดเปลี่ยนแปลง แสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงสถานะของระบบ
- สถานะสมดุล (equilibrium) สถานะที่สมบัติมหัพภาคของระบบมีค่าคงที่ทุกส่วนประกอบของระบบและไม่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับเวลา
  - สมดุลสถิตย์ (static equilibrium)
  - สมดุลพลวัต (dynamic equilibrium)

# ฟังก์ชันสภาวะ

- ฟังก์ชันสภาวะ (state function) : ปริมาณต่างๆ ที่อธิบายสภาวะของระบบ เช่น ความดัน ปริมาตร อุณหภูมิ จำนวน สถานะ
- ลักษณะเฉพาะของฟังก์ชันสภาวะ คือ
  - การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะขึ้นกับ สภาวะเริ่มต้น และสภาวะสุดท้ายเท่านั้น
  - หากระบบมีการเปลี่ยนแปลงและย้อนกลับมาสู่สภาวะเดิม การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะ มีค่าเป็นศูนย์
  - ฟังก์ชันสภาวะต่างๆ ของระบบไม่เป็นอิสระต่อกันโดยสิ้นเชิง มีความสัมพันธ์ต่อกัน เช่น
    - แก๊สอุดมคติ มีฟังก์ชันสภาวะคือ  $P$   $V$   $T$  และ  $n$  ซึ่งสัมพันธ์กันตามกฎของแก๊ส

# ฟังก์ชันสภาวะ และ ฟังก์ชันวิถี

- ฟังก์ชันสภาวะ สมบัติที่ขึ้นกับสภาวะของระบบขณะใดขณะหนึ่งเท่านั้น มีค่าขึ้นกับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย
- ฟังก์ชันวิถี ปริมาณที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของระบบ มีค่าขึ้นกับสภาวะเริ่มต้น สภาวะสุดท้าย และเส้นทางที่เปลี่ยนแปลง

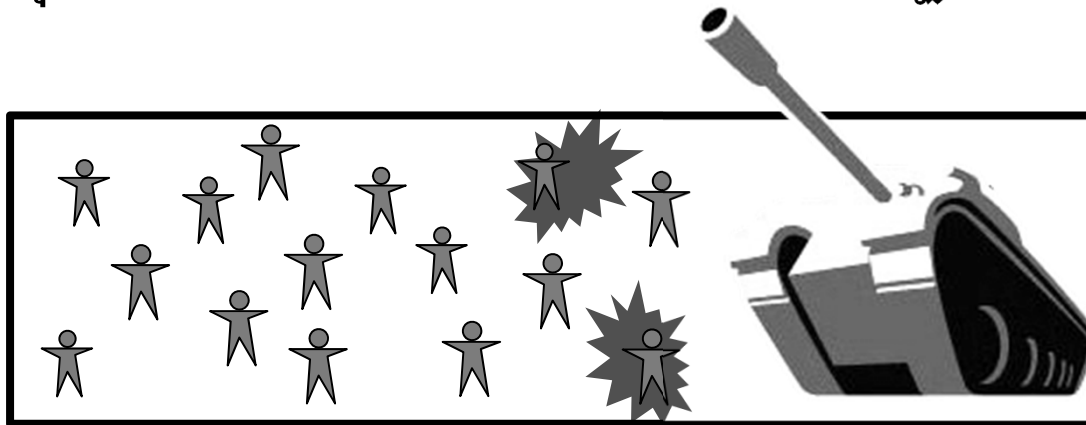


- ความสูงเป็นฟังก์ชันสภาวะ  $h_A, h_B, h_C$
- $\Delta h_{AB} = h_B - h_A$      $\Delta h_{BA} = h_A - h_B$
- ระยะทางเป็นฟังก์ชันวิถี  $A \rightarrow B$   
 $S_a \neq S_b$



# กระบวนการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ

- แบ่งเป็น 2 กระบวนการ คือ
- กระบวนการผันกลับไม่ได้ (Irreversible Process) และ กระบวนการผันกลับได้ (Reversible Process)
- กระบวนการผันกลับไม่ได้ (Irreversible Process) เป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเร็ว โดยที่ระบบไม่มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ จึงไม่มีการเข้าสู่สมดุล เช่น การระเหยของน้ำในระบบเปิด ปฏิกิริยาสะเทินของกรด-เบส



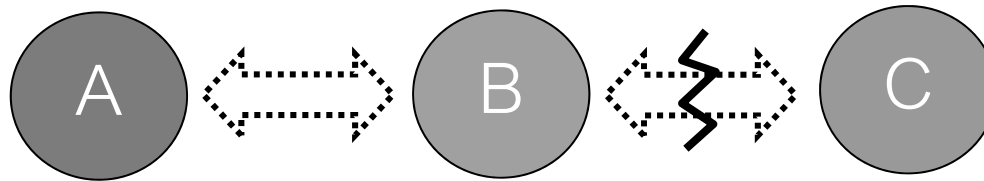
การเปลี่ยนแปลงส่วน  
ใหญ่เป็นแบบผัน  
กลับไม่ได้

## กระบวนการผันกลับได้ (Reversible Process)

- กระบวนการผันกลับได้ คือการเปลี่ยนแปลงของระบบที่สามารถย้อนกลับได้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขเพียงเล็กน้อย
  - ระบบเสมือนว่าอยู่ในสมดุลย่อยๆ ตลอดเวลา
  - เกิดได้เมื่อการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นช้ามาก ๆ
  - ระบบที่สมดุลในทางอุณหพลศาสตร์ เป็นระบบที่มีอุณหภูมิต่ำที่ทั้งระบบ เช่น สมดุลเคมี สมดุลทางกล สมดุลความร้อน

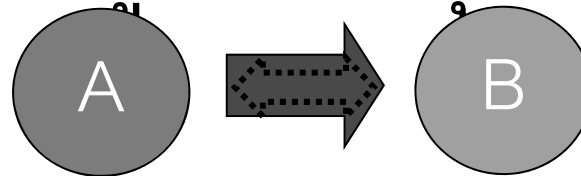
อุณหพลศาสตร์เกี่ยวข้องกับหลักสำคัญ 2 ข้อ คือ

1. พลังงานไม่สูญหายไปและเกิดขึ้นเองไม่ได้ แต่เปลี่ยนรูป  
ได้



กระบวนการที่มีโอกาสเป็นไปได้คือ กระบวนการที่เป็นไปตามกฎ  
อนุรักษ์พลังงาน

2. ระบบพยายามเข้าสู่สภาวะสมดุลเสมอ



กระบวนการที่จะเกิดขึ้นได้จริงคือ กระบวนการที่นำระบบเข้าสู่สมดุล

# กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

(Conservation of Energy)



“ กระบวนการใดๆ พลังงานอาจเปลี่ยนรูป ได้ แต่จะไม่สูญหายไปหรือเกิดขึ้นใหม่” = กฎอนุรักษ์พลังงาน

$$\Delta U = q + w$$

U คือ พลังงานภายใน

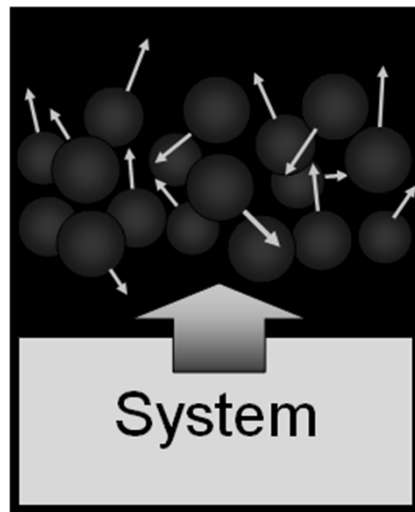
$\Delta U$  คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน

q คือ ความร้อน

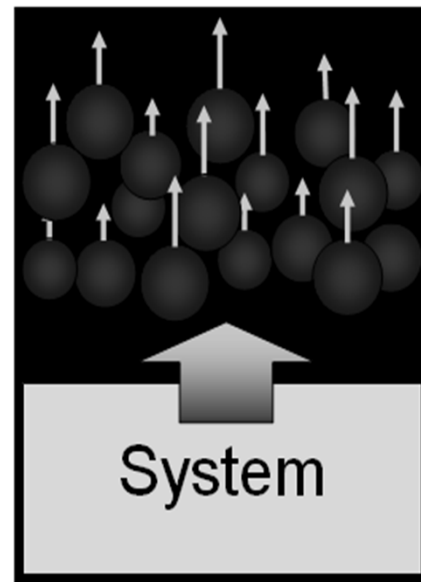
w คือ งาน

# พลังงาน งาน ความร้อน

พลังงาน คือความสามารถในการทำงาน (work) หรือถ่ายเท  
ความร้อน (heat)



Heat



Work

$$\Delta U = q + w$$

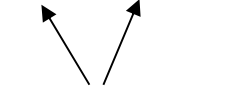
# พลังงานภายใน (Internal energy; U)

พลังงานภายใน (U) คือพลังงานของระบบ เป็นฟังก์ชันสภาวะ

- พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ การหมุน การสั่นของโมเลกุล
- พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของ e, p, n
- พลังงานศักย์จากแรงกระทำระหว่างโมเลกุล
- พลังงานศักย์จากแรงกระทำระหว่างอนุภาค
- Etc.

เราไม่สามารถคำนวณหา U ของระบบได้อย่างแน่นอน แต่สามารถ

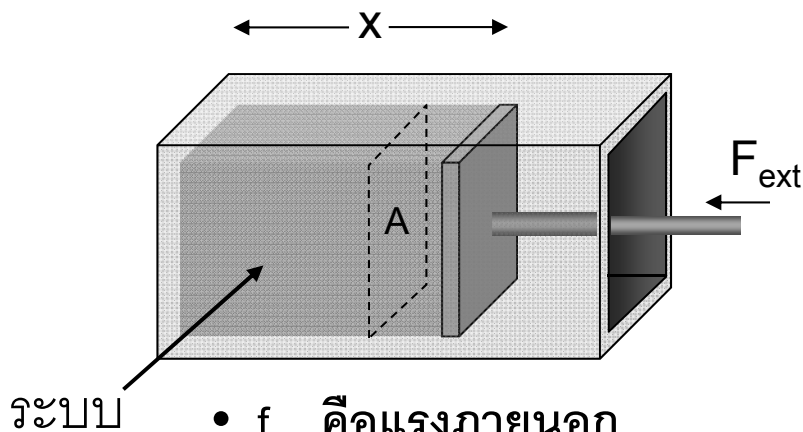
คำนวณหา  $\Delta U$  ระหว่างสองสภาวะได้

$$\Delta U = U_f - U_i$$


State function

# งาน (work; w)

- งานคือการถ่ายเทพลังงานในรูปที่ก่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของวัตถุ
  - ทางอุณหพลศาสตร์ : สนใจเฉพาะงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดันภายนอก
  - งานเนื่องจากการขยายตัวของระบบ (Expansion work)

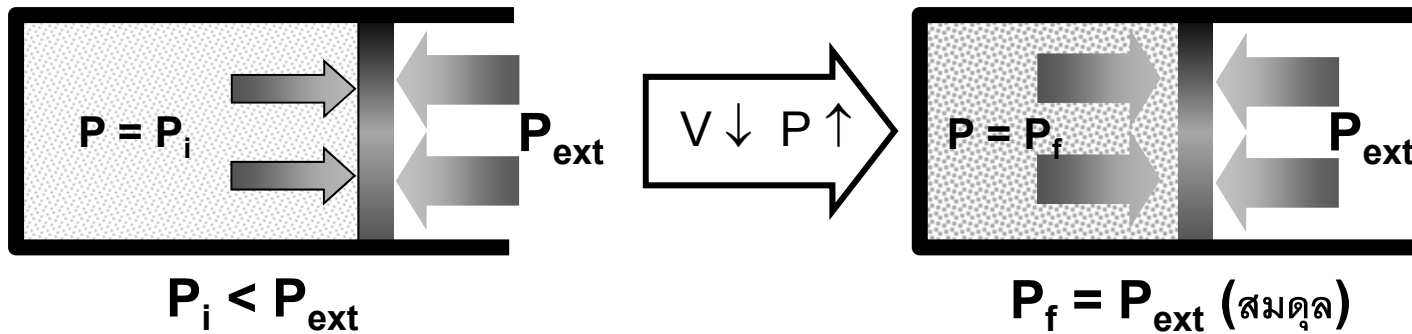


- $f_{ext}$  คือแรงภายนอก
- $P_{ext}$  คือความดันภายนอก
- $\Delta V$  คือปริมาตรของระบบที่เปลี่ยนแปลงไป ถ้าความดันภายนอกคงที่

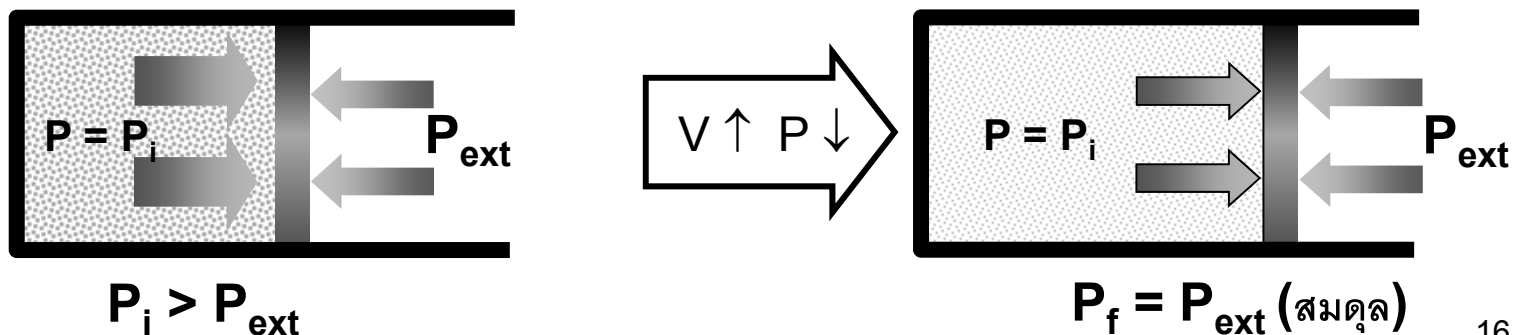
$$\begin{aligned}w_{sys} &= - \int F_{ext} dx \\ &= - \int \frac{F_{ext}}{A} A dx \\ &= - \int P_{ext} dV \\ &= - P_{ext} \Delta V\end{aligned}$$

งานจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดันภายนอก

1. สิ่งแวดล้อมทำงานให้ระบบ (งานอัดตัว;  $\Delta V < 0$ ) ทำให้ระบบมีปริมาตรลดลง งานจะมีค่าเป็น **บวก**



2. ระบบทำงานให้สิ่งแวดล้อม (งานขยายตัว;  $\Delta V > 0$ ) ทำให้ระบบมีปริมาตรเพิ่มขึ้น งานจะมีค่าเป็น **ลบ**

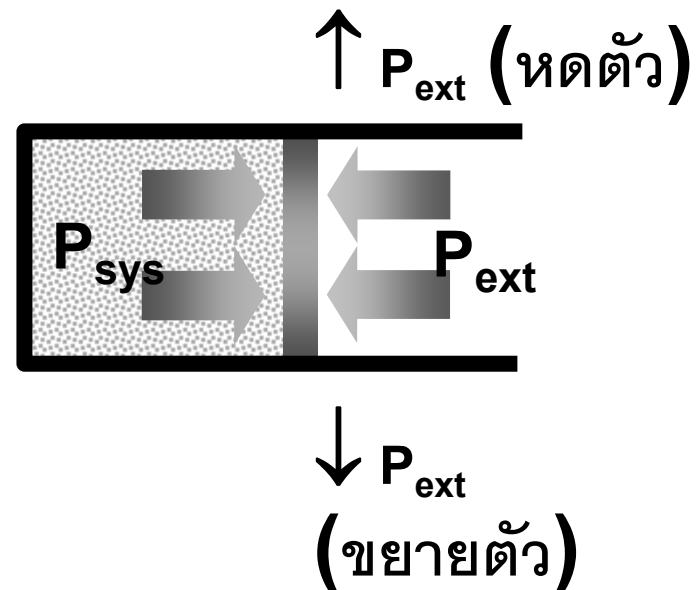




# งานเนื่องจากระบวนการที่ต่างกัน

พิจารณางานเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ  
กระบอกสูบที่เงื่อนไขต่าง ๆ

- ขยายตัว ( $P_{\text{ext}} < P_{\text{sys}}$ )
- ขยายตัวเร็ว ๆ ( $P_{\text{ext}} \ll P_{\text{sys}}$ )
- หดตัว ( $P_{\text{ext}} > P_{\text{sys}}$ )
- หดตัวเร็ว ๆ ( $P_{\text{ext}} \gg P_{\text{sys}}$ )



$w$  ไม่เป็น state function เพราะงานเป็นฟังก์ชันวิถี และ  
ขึ้นกับความดันภายนอก (ซึ่ง  $P_{\text{ext}}$  ไม่ใช่สมบัติของระบบ)!

# การคำนวณงาน

- ถ้าความดันภายนอกคงที่

$$\begin{aligned}w_{sys} &= -\int P_{ext} dV \\ &= -P_{ext} \Delta V\end{aligned}$$

- ถ้าความดันภายนอกเป็นศูนย์ (Free Expansion)  
(ขยายตัวในสุญญากาศ)

$$\begin{aligned}w_{sys} &= -\int 0 dV \\ &= 0\end{aligned}$$

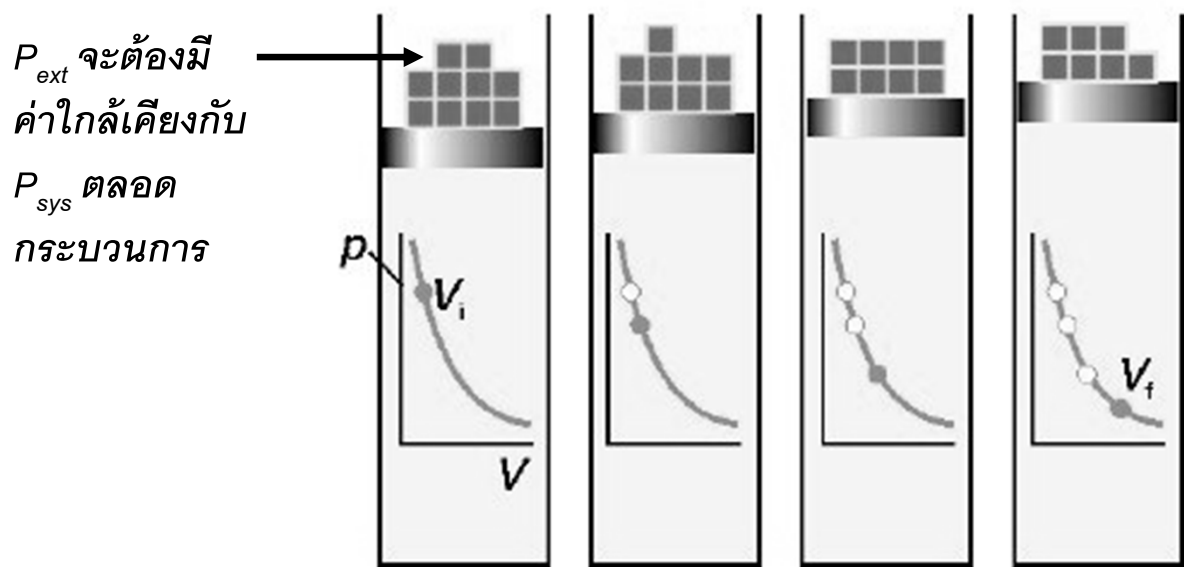
- ถ้าความดันภายนอกมีขนาดใกล้เคียงกับความดันภายใน ( $P_{ext} \approx P$ ) ระบบจะหดหรือขยายตัวอย่างช้า ๆ

$$\begin{aligned}w_{sys} &= -\int P_{ext} dV \approx -\int P dV \\ &= -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} \\ &= -nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}\end{aligned}$$

← สมมติว่าเป็น Ideal gas

# การขยายตัวแบบผันกลับได้

- งานเนื่องจากการขยายตัวแบบผันกลับได้จะมีค่ามากที่สุด
  - ความดันภายนอกใกล้เคียงกับความดันภายใน (แต่น้อยกว่า จึงเกิดการขยายตัวได้) ตลอดกระบวนการขยายตัว
  - มีการขยายตัวอย่างช้ามาก ๆ



$$w = -\int P_{ext} dV$$

$$w_{\text{expmax}} = -\int P_{\text{expmax}} dV$$

$$P_{\text{expmax}} \approx P_{\text{sys}}$$

$$P_{ext} \approx P_{\text{sys}} = \frac{nRT}{V}$$

**ตัวอย่าง** จงคำนวณงานเมื่อน้ำแข็ง 100 g ละลายหมดที่อุณหภูมิ 0 °C และ ความดัน 1 atm ความหนาแน่นของน้ำแข็ง และน้ำที่ 0 °C เท่ากับ 0.91 และ 1.0 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ

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

$$\text{น้ำแข็ง 100 g} \rightarrow \text{น้ำ 100 g} \quad \Delta V = V_{\text{water}} - V_{\text{ice}}$$

$$V_{\text{ice}} = 100 \text{ g} / 0.91 \text{ g/cm}^3 = 109.9 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{water}} = 100 \text{ g} / 1.00 \text{ g/cm}^3 = 100 \text{ cm}^3$$

$$w = -1 \text{ atm} (100.0 \text{ cm}^3 - 109.9 \text{ cm}^3)$$

$$= 0.0099 \text{ L}\cdot\text{atm}$$

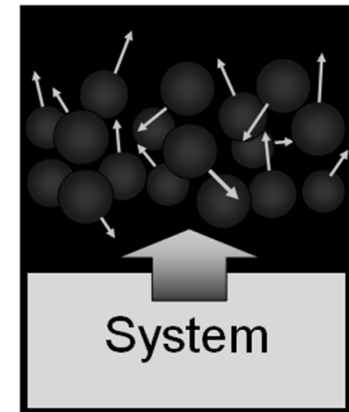
1 L·atm = 101.3 J
-------------------

$$w = (0.0099 \text{ L}\cdot\text{atm}) (101.3 \text{ J/L}\cdot\text{atm})$$

$$= 1.003 \text{ J}$$

# ความร้อน (Heat; $q$ )

- **ความร้อน** คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีอุณหภูมิต่างกัน
  - สมดุลทางความร้อนจะเกิดเมื่อทั้งระบบและสิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิเท่ากัน (สมดุลพลวัต)
  - $q$  ไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ
- **เครื่องหมายของความร้อน**
  - ระบบดูดความร้อนจะมี  $q$  เป็นบวก (รับพลังงาน)
  - คายความร้อน  $q$  เป็นลบ (คายพลังงาน)



# การหาค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $\Delta U$ )

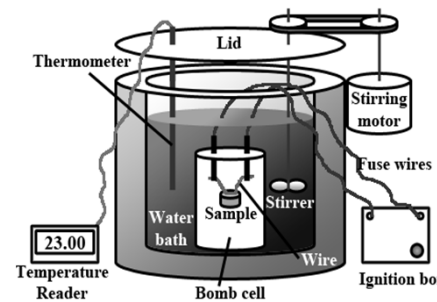
- การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในไม่สามารถหาโดยตรงจากค่า  $U$  ได้ แต่หาได้จากกฎข้อที่ 1 และเงื่อนไขอื่น ๆ

- กฎข้อที่ 1

$$\Delta U = q + w = q - P_{\text{ext}} \Delta V$$

- เงื่อนไขอื่น ๆ

- ปริมาตรคงที่ ( $V$  คงที่)
- ความดันคงที่ ( $P_{\text{ext}}$  คงที่)
- อุณหภูมิคงที่ ( $T$  คงที่)
- ไม่มีการถ่ายเทความร้อน ( $q = 0$ )



Bomb calorimeter



Adiabatic calorimeter

# ประเภทของกระบวนการ $\Delta U = q + w = q - P\Delta V$

- กระบวนการ Isochoric ( $V$  คงที่) เช่น บอมบ์แคลอริมิเตอร์

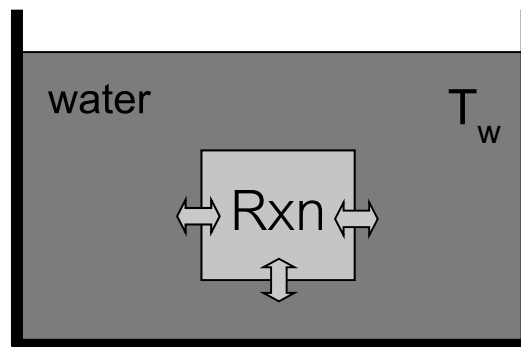
$$\Delta V = 0 \rightarrow w=0 \rightarrow \Delta U = q_v$$

- กระบวนการ adiabatic ( $q = 0$ ) ไม่มีการถ่ายเทความร้อน เช่น ภาชนะที่มีฉนวนหุ้ม

$$q = 0 \rightarrow \Delta U = w \rightarrow \Delta U = -P\Delta V$$

- กระบวนการ Isothermal ( $T$  คงที่) เช่น ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ

สำหรับแก๊ส  $\Delta U = 0 \rightarrow q = -w \rightarrow q = P\Delta V$



$$T_{\text{sys}} = T_w$$

$T_w$  จะคงที่ (เปลี่ยนแปลงน้อยมาก)

ตัวอย่าง น้ำ 1.0 โมล 100 °C กลายเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิเดียวกันที่ 1.0 atm ความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 mol เป็นไอที่ 100 °C เท่ากับ 40.7 kJ จงหา  $\Delta U$  (พิจารณาว่าไอน้ำเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ)

$$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$$

$$V_{\text{น้ำ}} = 0.018 \text{ L} \quad V_{\text{ไอน้ำ}} = nRT/P = (1 \times 0.082 \times 373.15/1) = 30.6 \text{ L}$$

$$W = -P\Delta V = -1 \text{ atm} \times (30.6 \text{ L} - 0.018 \text{ L})$$

$$= -30.6 \text{ L}\cdot\text{atm} = -(30.6 \times 101.3 \times 10^{-3}) \text{ kJ}$$

$$= -3.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w$$

$$= 40.7 \text{ kJ} + (-3.1 \text{ kJ})$$

$$= 37.6 \text{ kJ}$$

$$D = M/V = 1 \text{ g/mL}$$

$$V_{\text{น้ำ}} = M/D$$

$$= 18 \text{ g}/1 \text{ g/mL}$$

$$= 18 \text{ mL} = 0.018 \text{ L}$$



# แบบฝึกหัด

1. แก๊สอุดมคติชนิดหนึ่ง 1.0 mol ขยายตัวจากปริมาตร  $0.01 \text{ m}^3$  เป็น  $0.10 \text{ m}^3$  ที่  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  จงหาปริมาณงานที่เกิดขึ้น เมื่อ
  - ความดันภายนอกคงที่  $P = 0.10 \text{ atm}$
  - ปริมาตรจาก  $0.01 \text{ m}^3$  เป็น  $0.05 \text{ m}^3$  ที่  $P = 0.05 \text{ atm}$  แล้วขยายตัวต่อเป็น  $0.10 \text{ m}^3$  ที่ความดัน  $0.01 \text{ atm}$
2. ระบบมีปริมาตร  $10.0 \text{ L}$  ดูดความร้อน  $1000 \text{ J}$  จงคำนวณ  $\Delta U$  เมื่อ
  - ปริมาตรคงที่
  - ถ้าปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น  $15.0 \text{ L}$  โดยที่ความดันคงที่  $P = 1.0 \text{ atm}$
3. แก๊สชนิดหนึ่ง 1.0 โมลมีปริมาตร  $1.0 \text{ L}$  บรรจุในกระบอกสูบที่มีฉนวนหุ้ม ถ้าแก๊สขยายตัวเป็น  $5.0 \text{ L}$  จงหา  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U_{\text{sys}}$  และ  $\Delta U_{\text{surr}}$  เมื่อ
  - ให้ความดันภายนอกคงที่เท่ากับ  $1.0 \text{ atm}$
  - ให้แก๊สขยายตัวช้ามากๆ (เป็นสมบูรณแบบ)

# เอนทาลปี (Enthalpy; H)

เอนทาลปี คือ ผลรวมของพลังงานภายในและผลคูณของความดันกับปริมาตรและเป็น state function

$$H = U + PV$$

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

$$\Delta H = (q - P\Delta V) + (V\Delta P + P\Delta V)$$

$$= q + V\Delta P$$

(เมื่อความดันคงที่)

$$\Delta H = q_p$$

+ ดูดความร้อน

- คายความร้อน

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีคือ ปริมาณความร้อนที่ระบบ ดูดหรือคาย ภายใต้ความดันคงที่

สำหรับระบบที่มี gas อาจพิจารณาว่าปริมาตรของระบบที่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับปริมาตรของแก๊สเท่านั้น และสามารถใช้กฎของแก๊สอุดมคติในการประมาณได้

$$\text{จากสมการ } \Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

$$PV = nRT$$

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT)$$

$$\Delta(PV) = (\Delta n) RT \text{ เมื่อ } T \text{ คงที่}$$

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

เมื่อ

$$\Delta n = \sum n_g(P) - \sum n_g(R)$$

จำนวนโมลของ  
แก๊สในผลิตภัณฑ์

จำนวนโมลของ  
แก๊สในสารตั้งต้น

สำหรับระบบที่ประกอบด้วยของแข็งหรือของเหลวในบางกรณีเรา  
อาจใช้การประมาณ

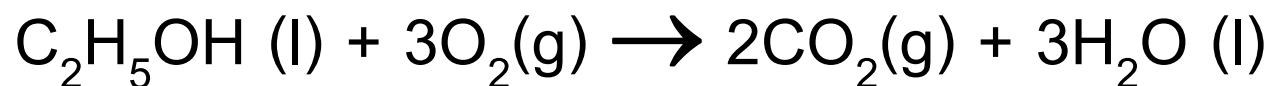
$$\Delta(PV) \cong 0 \quad \text{ดังนั้น} \quad \Delta H \cong \Delta U$$

การเปลี่ยนแปลงสถานะ เช่น การหลอมเหลว การกลายเป็นไอ จะเกิดที่

ความดันคงที่ดังนั้น  $\Delta H = q_p$

- $\Delta H_{\text{fus}}$  (fusion หลอมเหลว)
- $\Delta H_{\text{vap}}$  (vaporization กลายเป็นไอ)

ตัวอย่าง เผา  $C_2H_5OH$  ในบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (V คงที่) ให้พลังงาน 1364.34 kJ ที่ 298.15 K จงหาค่า  $\Delta H$  ของปฏิกิริยา



$$\Delta U = q_v = -1364.34 \text{ kJ}$$

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

พิจารณาว่าเป็นแก๊สอุดมคติ  $PV = nRT \rightarrow \Delta(PV) = (\Delta n) RT$

$$\Delta(PV) = (2 - 3 \text{ mol}) (8.314 \text{ J.K}^{-1}) (298.15 \text{ K})$$

$$= -2478.8 \text{ J} = -2.48 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -1364.34 \text{ kJ} - 2.48 \text{ kJ}$$

$$= -1366.82 \text{ kJ}$$

ตัวอย่าง ปฏิกิริยา  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  คายความร้อน 285 kJ  
ที่ 25 °C ที่ความดัน 1.0 atm จงหา  $\Delta U$

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

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

$$\Delta n = n_{\text{product}} - n_{\text{reactant}} \quad (\text{พิจารณาเฉพาะแก๊ส})$$

$$\Delta n = 0 - (1 + 1/2) = -3/2$$

$$\Delta(PV) = (-3/2 \text{ mol})(8.314 \text{ J.K}^{-1})(298 \text{ K})$$

$$= -3716.4 \text{ J} = -3.72 \text{ kJ}$$

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

$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n) RT \quad (\Delta H = -285 \text{ kJ})$$

$$\Delta U = -285 \text{ kJ} - (-3.72 \text{ kJ})$$

$$= -281.28 \text{ kJ}$$

# ความร้อนและอุณหภูมิ

การถ่ายเทความร้อนเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป

การหาปริมาณ  $q$  และ  $\Delta H$  จาก ความจุความร้อน

**ความจุความร้อน** (Heat capacity,  $C$ ) : ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการ  
ทำให้**สารปริมาณหนึ่ง**มีอุณหภูมิสูงขึ้น  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (มีหน่วย  $\text{J}/^{\circ}\text{C}$ )

$$C = \frac{Dq}{dT} \approx \frac{q}{\Delta T}$$

**ความร้อนจำเพาะ** (Specific heat,  $s$ ) คือ ปริมาณความร้อนที่ทำให้  
**สาร 1 กรัม** มีอุณหภูมิสูงขึ้น  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (มีหน่วย  $\text{J}/\text{g }^{\circ}\text{C}$ )

**ความร้อนจำเพาะโมลาร์** (Molar Heat Capacity,  $C_m$ ) คือ ปริมาณความ  
ร้อนที่ใช้ทำให้**สาร 1 โมล** มีอุณหภูมิสูงขึ้น  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (มีหน่วย  $\text{J}/\text{mol }^{\circ}\text{C}$ )

# ความจุความร้อน

$$C = \frac{Dq}{dT} \approx \frac{q}{\Delta T}$$

■ เมื่อความดันคงที่

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

$$dH = C_p dT$$

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

■ เมื่อปริมาตรคงที่

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

$$dU = C_v dT$$

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

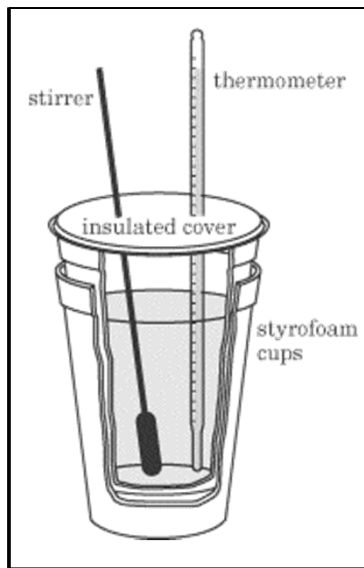
เมื่อ P คงที่ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี

เมื่อ V คงที่ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน

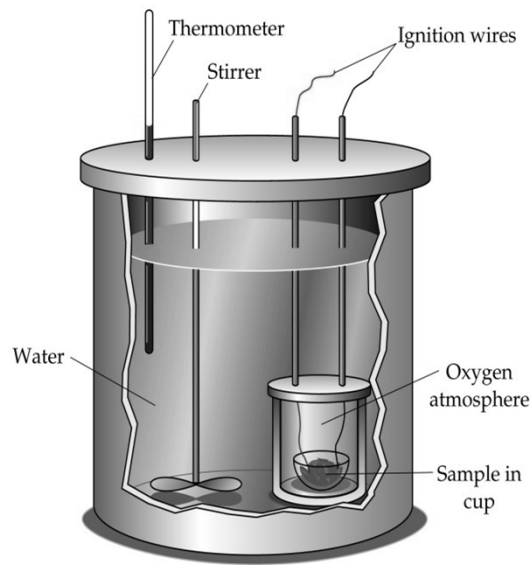


# Calorimeter

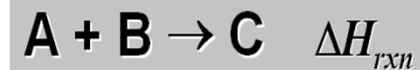
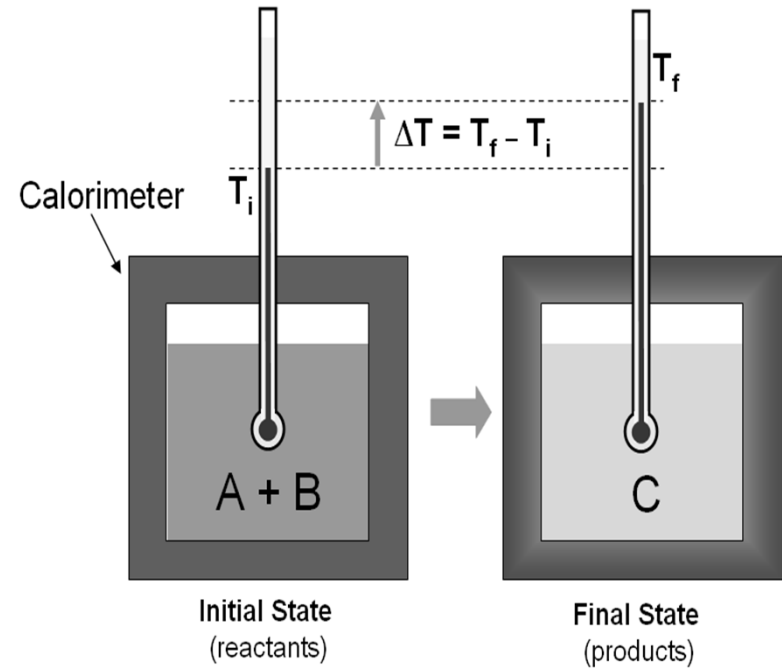
- **แคลอริมิเตอร์** คืออุปกรณ์ที่ใช้เพื่อวัดปริมาณความร้อนที่มีการถ่ายเทระหว่างระบบหรือปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อม



calorimeter  
(P คงที่)



bomb calorimeter  
(V คงที่)



*System = Substance + Calorimeter*

$$q_{system} = \Delta H_{Rxn} + q_{Soln} + q_{Cal}$$

$$0 = \Delta H_{Rxn} + \Delta T \cdot m_{Soln} \cdot s_{Soln} + \Delta T \cdot C_{Cal}$$

ตัวอย่าง จงคำนวณหาความร้อนที่คายออกมาเมื่อทำให้แท่งเหล็ก  
500 กรัมเย็นลงจาก 90 °C ลดลงเหลืออุณหภูมิ 15 °C

ความร้อนจำเพาะของเหล็ก 0.444 J/g °C

$$\Delta H = q_p = C_p \Delta T \quad (\text{หรือ } ms \Delta T)$$

$$C_p \text{ ของเหล็ก } ms = 500 \text{ g} \times 0.444 \text{ J/g } ^\circ\text{C} \\ = 222 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

$$q_p = C_p \Delta T \\ = (222 \text{ J/}^\circ\text{C}) \times (15 ^\circ\text{C} - 90 ^\circ\text{C}) \\ = -16,650 \text{ J} \\ = -16.65 \text{ kJ}$$

คายความร้อน 16.65 kJ

# เทอร์โมเคมี (Thermochemistry)

เทอร์โมเคมี คือ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานใน  
ปฏิกิริยาเคมีในรูปของความร้อน

$\Delta H$  ของปฏิกิริยาเคมี: ปริมาณความร้อนที่ถูกดูดหรือคาย  
ออกมาเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

$$\Delta H = q_p \quad \text{เมื่อความดันคงที่}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ = q_p \quad \leftarrow \text{เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐาน}$$

สภาวะมาตรฐาน ( $^\circ$ , Standard State) ความดัน 1.0 atm  
อุณหภูมิที่กำหนด (โดยทั่วไป 25  $^\circ\text{C}$ , 298.15 K)

$\Delta H$  เป็น State function

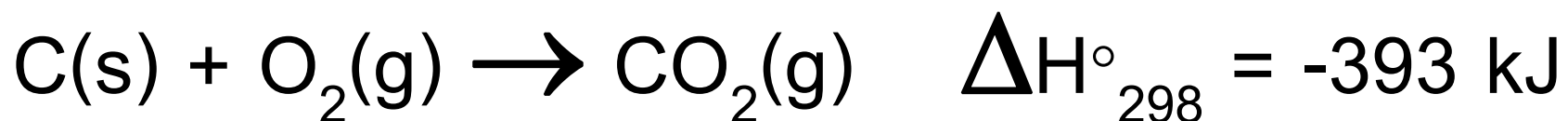
$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$$

$\Delta H$  เป็น + ปฏิกริยาดูดความร้อน

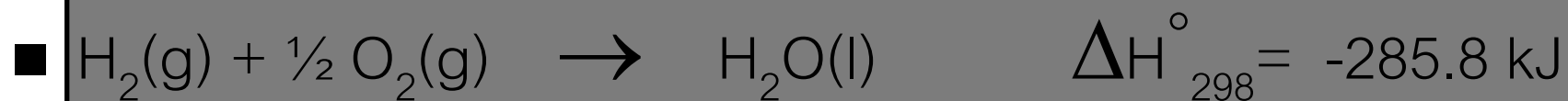
$\Delta H$  เป็น - ปฏิกริยาคายความร้อน

- กระบวนการดูดความร้อนจะเกิดได้ดีขึ้น ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ
- กระบวนการคายความร้อนจะเกิดได้ดีขึ้น ถ้าลดอุณหภูมิ

## สมการเทอร์โมเคมี



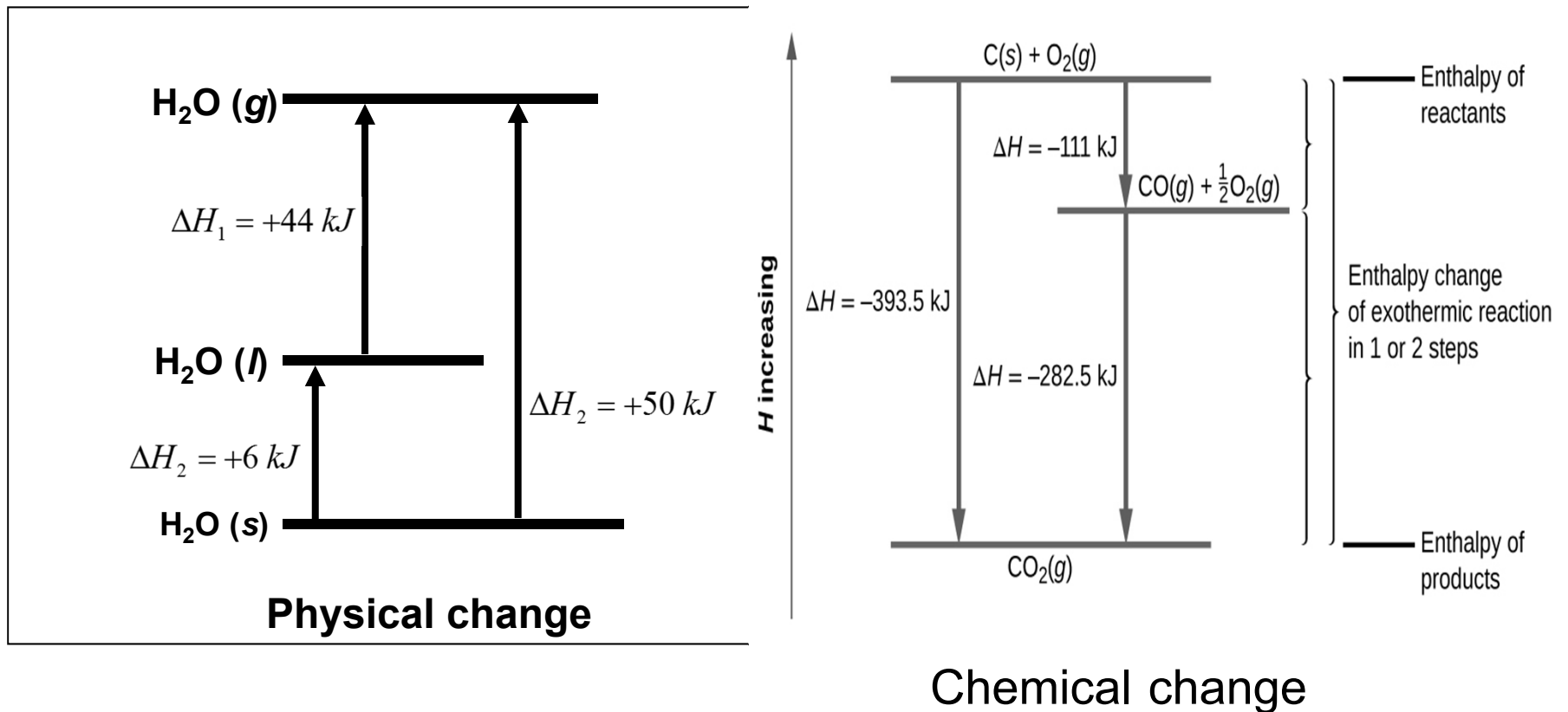
- C 1 โมล และ O<sub>2</sub> 1 โมล ทำปฏิกิริยากัน ที่ความดัน 1 atm และ อุณหภูมิ 298 K เกิดเป็น CO<sub>2</sub> 1 โมล คายความร้อน 393 kJ



- แก๊สไฮโดรเจน 1 โมลทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน ½ โมลให้ โมเลกุลของน้ำ 1 โมล โดยคายความร้อน 285.8 kJ

# กฎของเฮสส์ (Hess' Law)

“การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวม เท่ากับผลรวมของ  
การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีปฏิกิริยาย่อย”



## การใช้กฎของเฮสส์หาค่า $\Delta H$

1. สมการเคมีของทุกปฏิกิริยาต้องดุลสมการแล้ว
2. ต้องบอกสถานะทางกายภาพของสารทุกชนิดที่มีอยู่ในปฏิกิริยา
3. การเปลี่ยนทิศทางของปฏิกิริยา เครื่องหมายของ  $\Delta H$  จะต้องเปลี่ยนเป็นเครื่องหมายตรงข้าม
4. ถ้าคูณสมการของปฏิกิริยาด้วยจำนวนใด ต้องคูณค่า  $\Delta H$  ด้วยจำนวนนั้น

# ขั้นตอนการหาค่า $\Delta H$ โดยใช้กฎของเฮสส์อย่างง่าย\*

## ■ พิจารณาปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ

1. ตรวจสอบว่าสารทุกตัวในปฏิกิริยาเคมีที่สนใจจะต้องปรากฏอย่างน้อยหนึ่งครั้งในชุดปฏิกิริยาเคมีที่ให้มา
2. พิจารณาสารแต่ละตัวของปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ (สารตั้งต้น หรือ สารผลิตภัณฑ์ และจำนวนโมลที่ต้องการ)
  - เลือกสมการเคมีที่มีสารที่สนใจ จากชุดสมการที่ให้มา
  - ปรับจำนวนโมลให้เท่ากับที่ต้องการโดยคูณสัมประสิทธิ์
  - ย้ายข้างสมการเพื่อให้สารที่สนใจอยู่ข้างเดียวกันกับในปฏิกิริยาที่สนใจ
  - คูณค่า  $\Delta H$  ด้วยสัมประสิทธิ์ และ คูณ -1 ถ้ามีการย้ายข้างสมการ
3. รวมสมการเคมีที่ได้จากข้อ 2. เข้าด้วยกัน (คูณสมการด้วย) และรวม  $\Delta H$
4. สมการสุทธิที่ได้จากข้อ 3. จะต้องเหมือนกับปฏิกิริยาเคมีที่เราสนใจ

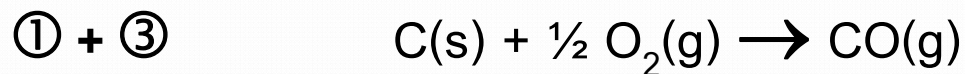
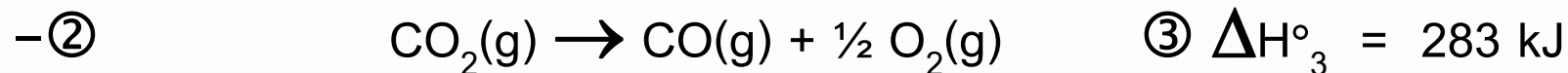
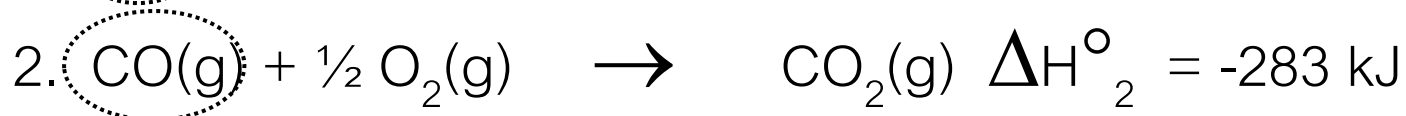
\*ในหลายๆ กรณีที่มีความซับซ้อนจะต้องอาศัยการสังเกตในการแก้ปัญหา



ตัวอย่าง จงหา  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยา



จากปฏิกิริยาล่อยดังต่อไปนี้

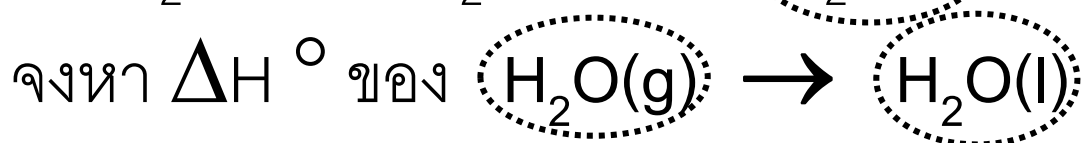
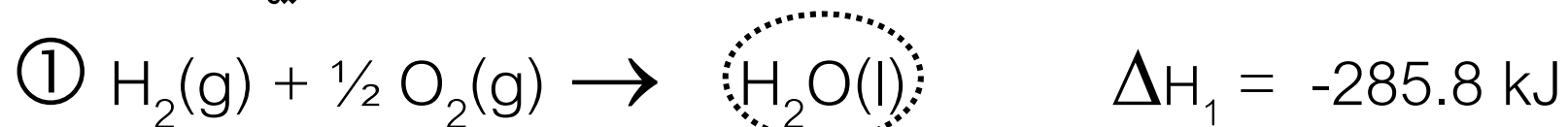


$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_3$$

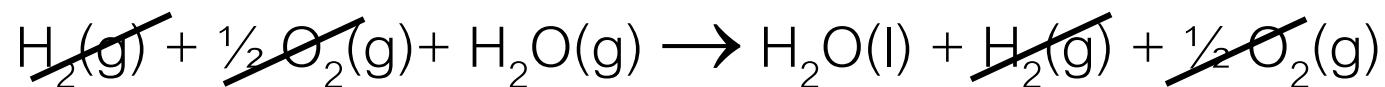
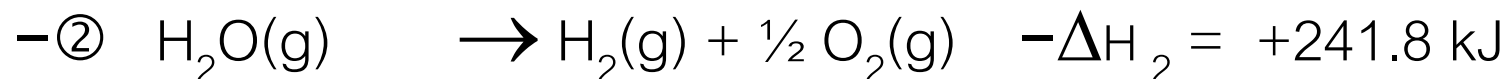
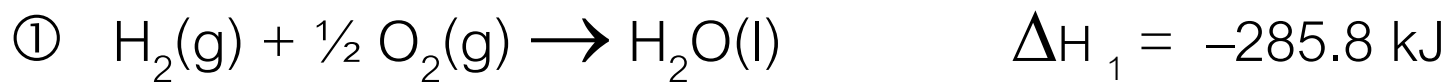
$$= -393 + 283 \text{ kJ} = -110 \text{ kJ}$$

## แบบฝึกหัด

1. จากปฏิกิริยาย่อยต่อไปนี้

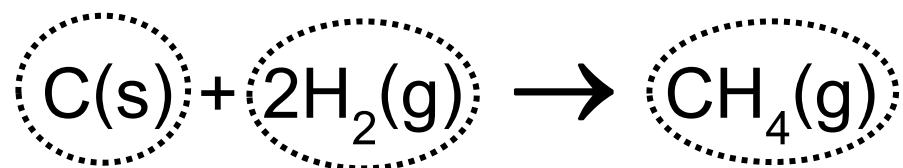


$$+ \textcircled{1} \quad - \textcircled{2} \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

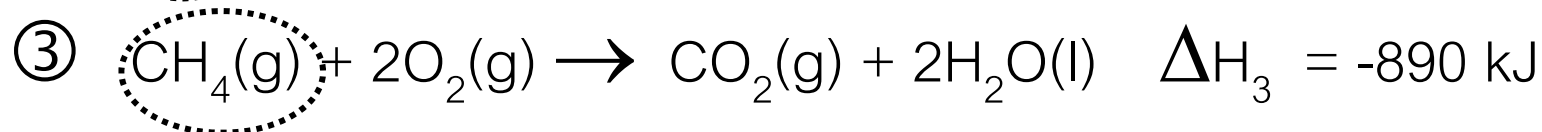
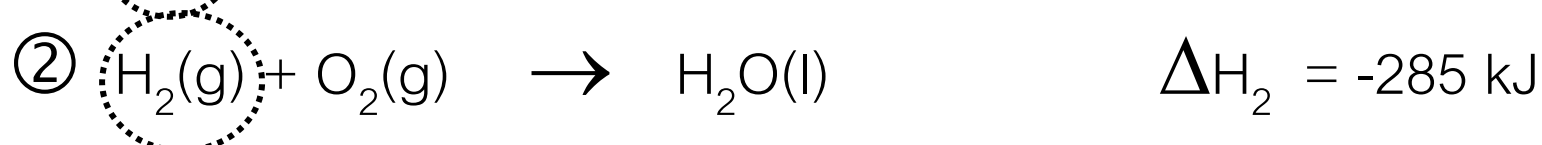
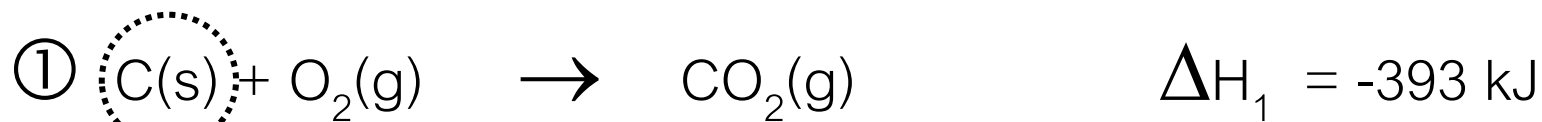


$$\Delta H = -285.8 + 241.8 \text{ kJ} = -44 \text{ kJ}$$

2. จงหา  $\Delta H$  ของการเกิดแก๊สมีเทน



กำหนด

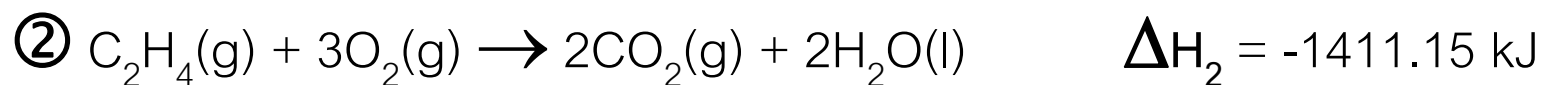
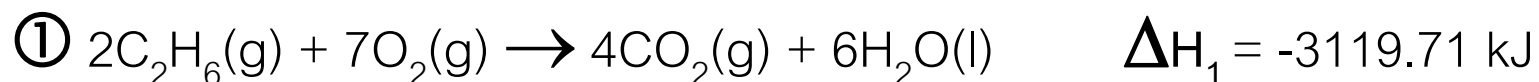
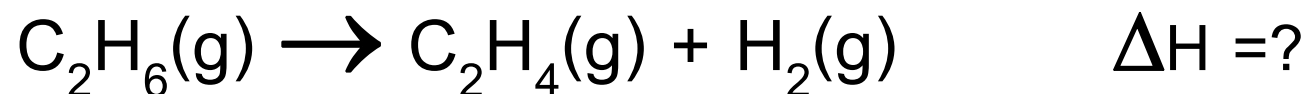


$$+ \textcircled{1} + (2 \times \textcircled{2}) - \textcircled{3}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 = (-393) + (2 \times -285) - (-890) \text{ kJ} \\ &= -73 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## แบบฝึกหัด

- จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี โดยใช้ข้อมูลที่ให้มา



## เอนทาลปีของการเกิด (Heat of Formation; $\Delta H^\circ_f$ )

เอนทาลปีของการเกิด: การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยา  
การเกิด สารนั้น 1 mol จากธาตุองค์ประกอบใน **สภาวะอ้างอิง**  
(สถานะที่พบได้ง่ายที่สุดที่ 1 atm 298.15 K)



$$\Delta H^\circ_f (\text{HCOOH}, \text{l}) = -379 \text{ kJ}$$

$\Delta H^\circ_f$  ของธาตุในสภาพธรรมชาติ = 0

เช่น  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{s})$  และ  $\text{Hg}(\text{l})$  มี  $\Delta H^\circ_f = 0$

# Example of $\Delta H_f^\circ$ , $S^\circ$ , $\Delta G_f^\circ$

Substance	$\frac{\Delta_f H_{298}^\circ}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_{298}^\circ}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{S_{m,298}^\circ}{J mol^{-1} K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m,298}^\circ}{J mol^{-1} K^{-1}}$
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152.231	75.689
Br <sub>2</sub> (g)	30.907	3.110	245.463	36.02
C(graphite)	0	0	5.740	8.527
C(diamond)	1.897	2.900	2.377	6.115
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	-50.72	186.264	35.309
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.116
CO <sub>2</sub> (g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
C(g)	716.682	671.257	158.096	20.838
H <sub>2</sub> O(l)	-285.830	-237.129	69.91	75.291
H <sub>2</sub> O(g)	-241.818	-228.572	188.825	33.577

## สมการปฏิกิริยาการเกิด

- $\text{C}(\text{graphite}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta\text{H}^\circ = -74.8 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta\text{H}^\circ_f (\text{CH}_4, \text{g}) = 74.8 \text{ kJ/mol}$
- $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta\text{H}^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta\text{H}^\circ_f (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$
- $2\text{C}(\text{graphite}) + 3\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta\text{H}^\circ = -235.1 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta\text{H}^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) = -235.1 \text{ kJ/mol}$
- $2\text{C}(\text{graphite}) + 3\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \quad \Delta\text{H}^\circ = -277.7 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta\text{H}^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277.7 \text{ kJ/mol}$
- $\text{C}(\text{graphite}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) \quad \Delta\text{H}^\circ = 135 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta\text{H}^\circ_f (\text{HCN}, \text{g}) = 135 \text{ kJ/mol}$

# Enthalpies of Formation & Reaction

- เราอาจพิจารณาว่าปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยสองขั้นตอน

- การแยกสลายสารตั้งต้นเป็นธาตุในสถานะอ้างอิง

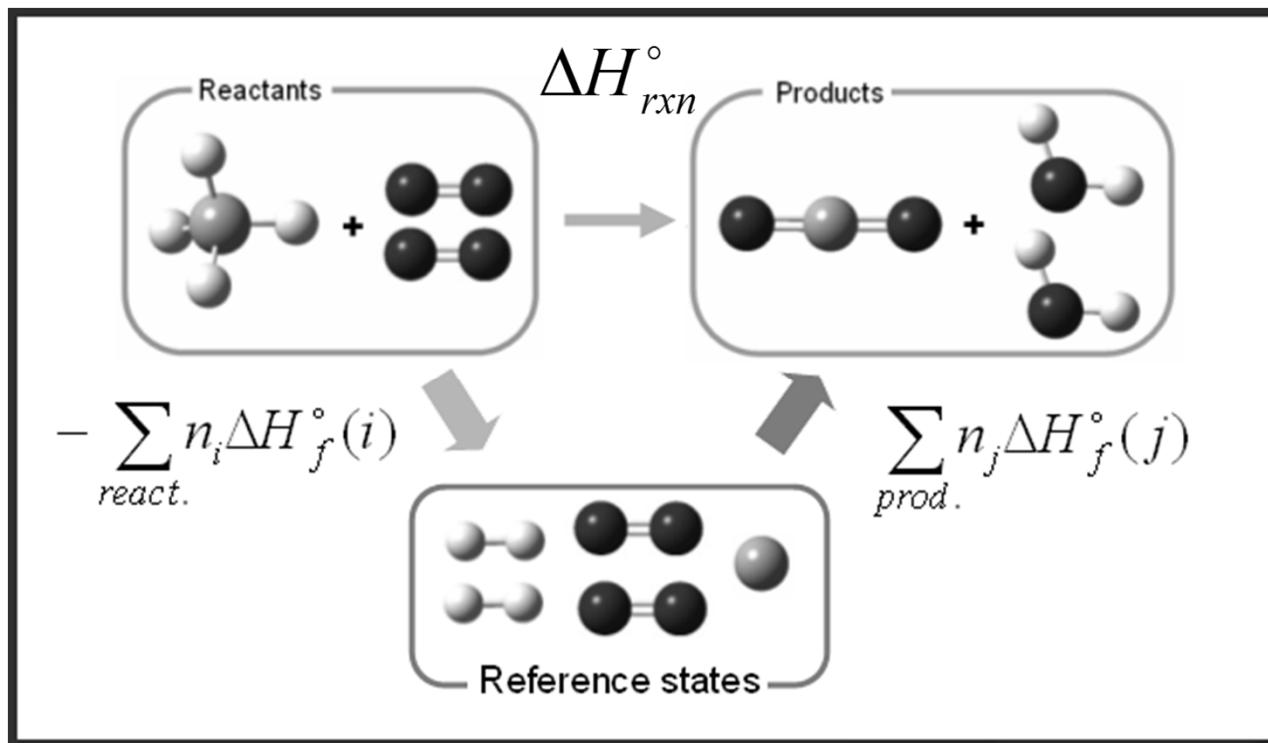
$$-\sum_{react} n_i \Delta H_f^\circ(i)$$

- ธาตุในสถานะอ้างอิงรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์

$$\sum_{prod} n_j \Delta H_f^\circ(j)$$

- จากกฎของเฮสส์ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาอาจหาได้จากผลรวมของสองขั้นตอนดังกล่าว





$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum_{prod} n_j \Delta H_f^{\circ}(j) - \sum_{react} n_i \Delta H_f^{\circ}(i)$$

## เอนทาลปีของปฏิกิริยา ( $\Delta H^\circ_{rxn}$ )

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ



a, b, c และ d เป็นสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์หน่วยเป็น mol

เอนทาลปีมาตรฐานของปฏิกิริยา (standard enthalpy of reaction,  $\Delta H^\circ_{rxn}$ ) คำนวณได้จาก

$$\Delta H^\circ_{rxn} = [c\Delta H^\circ_f(C) + d\Delta H^\circ_f(D)] - [a\Delta H^\circ_f(A) + b\Delta H^\circ_f(B)]$$

ผลิตภัณฑ์

สารตั้งต้น

ในกรณีทั่วไปจะอยู่ในรูป

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum_{prod} n_j \Delta H_f^{\circ}(j) - \sum_{react} n_i \Delta H_f^{\circ}(i)$$

i คือชนิดของสารตั้งต้น

j คือชนิดของสารผลิตภัณฑ์

$n_i$  และ  $n_j$  คือจำนวนโมลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์  
แต่ละชนิด

ตัวอย่าง จงหา  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยานี้



$\Delta H^\circ_f$  ของ  $\text{NH}_3(\text{g})$  ,  $\text{HCl}(\text{g})$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  มีค่า -46.19,  
-92.13 และ -315.4 kJ ตามลำดับ

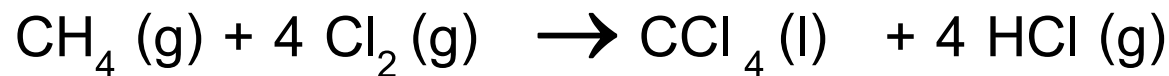
$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \sum_{\text{prod}} n_j \Delta H^\circ_f(j) - \sum_{\text{react}} n_i \Delta H^\circ_f(i)$$

$$= [\Delta H^\circ_f(\text{NH}_4\text{Cl},\text{s})] - [\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3,\text{g}) + \Delta H^\circ_f(\text{HCl},\text{g})]$$

$$= [-315.4] - [(-46.19) + (-92.13)] \text{ kJ}$$

$$= -177.08 \text{ kJ} = -177.1 \text{ kJ}$$

ตัวอย่าง กำหนด  $\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CCl}_4(\text{l})$  และ  $\text{HCl}(\text{g}) = -75$ ,  
 $-135$ ,  $-92 \text{ kJ mol}^{-1}$  และแก๊สทั้งหมดเป็น Ideal gas จงหา  $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ ,  
 $\Delta U^\circ$  ของปฏิกิริยา



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= \sum n_j \Delta H_f^\circ(j)_{\text{prod}} - \sum n_i \Delta H_f^\circ(i)_{\text{react}} \\ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{l}) + 4\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{g})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + 4\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, \text{g})] \\ &= [(-135) + 4(-92)] - [(-75) + 4(0)] = -428 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV) = \Delta U^\circ + (\Delta n)RT$$

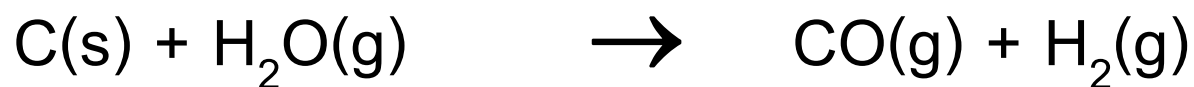
$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - (\Delta n)RT$$

$$(\Delta n)RT = (4-5 \text{ mol}) (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298\text{K}) = -2.48 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ = (-428 \text{ kJ}) - (-2.48 \text{ kJ}) = -425.52 \text{ kJ}$$

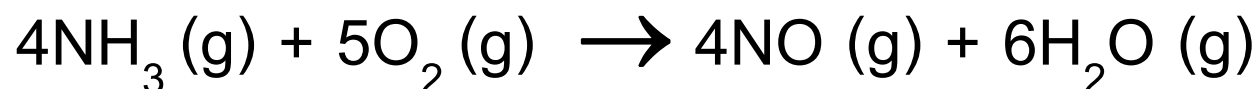
## แบบฝึกหัด

1. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H^\circ$ )



$\Delta H_f^\circ$  ของ CO(g) และ H<sub>2</sub>O(g) = -110.5, -241.8 kJ mol<sup>-1</sup>

2. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา (การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี)



$\Delta H_f^\circ$  ของ NH<sub>3</sub>(g), NO(g), H<sub>2</sub>O(g) เท่ากับ -46.2, +90.4, -241.8 kJ mol<sup>-1</sup> ตามลำดับ

# การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous Change)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่กำหนดให้ (ความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้น ฯลฯ)  
เรียกว่า **ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง** (spontaneous reaction)

กระบวนการทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นได้เอง เช่น

- น้ำตกจากที่สูงลงสู่ที่ต่ำ
- ความร้อนถ่ายเทจากวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงไปยังวัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำ
- การระเหยของน้ำ
- การเปลี่ยนแปลงแบบ spontaneous จะเกิดการถ่ายเทพลังงาน และมวลสารไปสู่รูปแบบที่ยุ่งเหยิงมากขึ้น (more disorder, more chaotic)

- เพื่อบอกว่ากระบวนการหรือปฏิกิริยาใดจะเกิดขึ้นหรือไม่ จึงกำหนดฟังก์ชันใหม่ เรียกว่า เอนโทรปี (Entropy, S)
- เอนโทรปี คือ ความไม่เป็นระเบียบ เพื่อใช้ทำนายว่า กระบวนการหรือปฏิกิริยาต่างๆ จะเกิดขึ้นเองหรือไม่
  - ระบบที่โมเลกุลหรืออนุภาคมีความเป็นระเบียบมาก  $\Rightarrow$  เอนโทรปีต่ำ
  - ระบบที่โมเลกุลหรืออนุภาคมีความยุ่งเหยิงหรือไม่เป็นระเบียบ  $\Rightarrow$  เอนโทรปีสูง
- ในธรรมชาติระบบจะพยายามเปลี่ยนไปในทิศทางที่มี  
ความไม่เป็นระเบียบมากขึ้น เช่น การระเหยของน้ำ



จากการสังเกต เราพบว่า การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

- T ต่ำ ; ระบบมีความเป็นระเบียบมาก

ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้  $\Delta S$  มากขึ้น ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

- T สูง ; ระบบมีความไม่เป็นระเบียบมาก

ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ จะส่งผลให้  $\Delta S$  เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

- ดังนั้น

$$\Delta S \propto \frac{1}{T}$$

**กระบวนการที่  $\Delta S$  มีค่าเป็นบวก** (ระบบไม่เป็นระเบียบมากขึ้น)

1. โมเลกุลใหญ่สลายให้โมเลกุลเล็ก เช่น  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$
2. จำนวนโมลของแก๊สในระบบเพิ่มขึ้น เช่น  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
3. การเปลี่ยนสถานะ (ของแข็ง เป็น ของเหลว เป็น แก๊ส)  
เช่น  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

**กระบวนการที่  $\Delta S$  มีค่าเป็นลบ** (ระบบเป็นระเบียบมากขึ้น)

1. โมเลกุลเล็กรวมเป็นตัวกัน
2. พอลิเมอร์ไรเซชัน
3. การรวมตัวของแก๊สเป็นของแข็งหรือของเหลว
4. การตกผลึก

## กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

“เอนโทรปีของจักรวาลหรือเอนโทรปีทั้งหมดจะเพิ่มขึ้นในกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและจะไม่เปลี่ยนแปลง ( $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ ) ในกระบวนการที่อยู่ในสมดุล”

เมื่อเอนโทรปีของจักรวาล ( $\Delta S_{\text{univ}}$ ) หรือ เอนโทรปีทั้งหมด ( $\Delta S_{\text{tot}}$ ) เกิดจากผลรวมของเอนโทรปีของระบบ ( $\Delta S_{\text{sys}}$ ) และเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม ( $\Delta S_{\text{surr}}$ )

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

สรุปได้ว่า เมื่อ

$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \Rightarrow$  เกิดขึ้นได้เอง, ผันกลับไม่ได้

$\Delta S_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow$  ผันกลับได้, สมดุล

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

การเปลี่ยนแปลง  $\Delta S_{\text{sys}}$  หาได้ดังนี้

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$q_{\text{rev}}$  = ความร้อนที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ในกระบวนการผันกลับได้

ตัวอย่าง จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีทั้งหมดจากการ  
ถ่ายเทความร้อน 500 J จากระบบหนึ่งที่ 400 K ให้แก่  
สิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิ 298 K

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

ระบบมีเอนโทรปีลดลง แต่สิ่งแวดล้อมมีเอนโทรปีเพิ่มขึ้น

$$\Delta S_{sys} = -500 \text{ J} / 400 \text{ K} = -1.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{surr} = 500 \text{ J} / 298 \text{ K} = 1.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = (-1.25) + 1.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(เกิดขึ้นได้เอง)

เอนโทรปีสำหรับการเปลี่ยนสถานะของสาร

$$\Delta H = q_p = q_{\text{rev}}$$

■ การหลอมเหลว

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

■ การกลายเป็นไอ

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

ตัวอย่าง จงหา  $\Delta S$  เมื่อน้ำแข็ง 1.0 โมล หลอมเหลวเป็นน้ำที่  $0^{\circ}\text{C}$   
ความดัน 1.0 atm  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +6008 \text{ Jmol}^{-1}$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{+6008}{273} \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 22.01 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-6008}{273} \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = -22.01 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 22.01 - 22.01 = 0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

ระบบอยู่ที่สมดุล แสดงว่าน้ำแข็งจะหลอมเหลวอย่างช้ามากๆ (หรือไม่  
หลอมเหลวเนื่องจากอยู่ที่สมดุลอยู่แล้ว)

ตัวอย่าง น้ำแข็ง (0 °C) 1.0 โมล จะหลอมเหลวเป็นน้ำที่ 4 °C และ  
ความดัน 1.0 atm หรือไม่  
(ให้คิดว่ค่า  $\Delta H_{\text{fus}}$  มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง)



ค่า  $\Delta S$  เป็นบวกแสดงว่ากระบวนการนี้เกิดขึ้นได้



# กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์

ความไม่เป็นระเบียบของระบบที่น้อยที่สุด เกิดขึ้นเมื่อ

“ที่ 0 เคลวิน สารบริสุทธิ์ทุกชนิดในสภาพผลึก  
สมบูรณ์แบบ มีค่าเอนโทรปีเท่ากับ  $0 \text{ Jmol}^{-1}$ ”

ผลึกสมบูรณ์แบบ คือผลึกที่อนุภาคองค์ประกอบเรียงตัวเป็น  
ระเบียบ ไม่มีตำหนิและไม่มีการเคลื่อนที่ของอนุภาค

$$S_0 = 0 \text{ (เอนโทรปีที่อุณหภูมิ 0 เคลวิน} = 0 \text{ Jmol}^{-1}\text{)}$$

$S_T$  = เอนโทรปีสัมบูรณ์ของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิอื่น ๆ

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1}$$

$$\Delta S = S_T - S_{0K} = \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T}$$

เมื่อกำหนด  $S_{0K} = 0 \text{ J mol}^{-1}$  ทำให้สามารถหาค่า absolute entropy,  $S^\circ$  ของสารบริสุทธิ์ ที่  $T$  อื่นๆ ได้ ค่าแสดงในตาราง

$$S_{298}^\circ = S_{298} - 0 = \int_0^{298} \frac{dq_{rev}}{T}$$

เอนโทรปีกับปฏิกิริยาเคมี



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

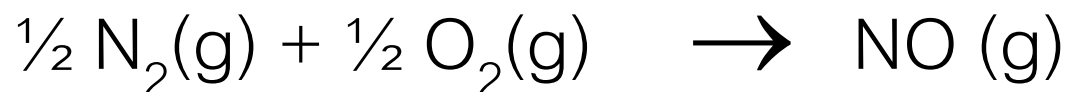
$$\Delta S_{rxn}^\circ = \sum_{prod} n_j S^\circ(j) - \sum_{react} n_i S^\circ(i)$$

ผลรวมเอนโทรปี  
ของสารผลิตภัณฑ์

ผลรวมเอนโทรปี  
ของสารตั้งต้น

ค่า  $S^\circ$  จะต้องเป็นบวกเสมอ (เพราะอุณหภูมิสูงกว่า 0 K)

ตัวอย่าง จงคำนวณ  $\Delta S^\circ$  ของปฏิกิริยา



$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{rxn}} &= \sum S^\circ_{(\text{prod})} - \sum S^\circ_{(\text{react})} \\ &= S^\circ(\text{NO}, \text{g}) - \left[ \frac{1}{2} S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \right] \\ &= (211) - \left[ \frac{1}{2} (192) + \frac{1}{2} (205) \right] \text{JK}^{-1} \\ &= 12.5 \text{JK}^{-1} \end{aligned}$$

$S^\circ$  ของสารต่างๆ จะกำหนดให้เสมอ หรือดูจากตาราง

เอนโทรปีกับทิศทางของปฏิกิริยาเคมี

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

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

ใช้ข้อมูล  $S^\circ_{298}$  มาช่วยในการคำนวณ

$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = \sum S^\circ (\text{prod}) - \sum S^\circ (\text{react}) = \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

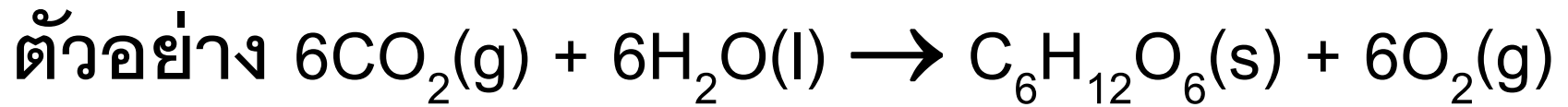
P คงที่ ;  $q_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{sys}}$  ซึ่งหาได้จาก

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

$$\Delta H^\circ_{\text{surr}} = -\Delta H^\circ_{\text{sys}}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$



ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เองในสภาวะมาตรฐานหรือไม่ (1 bar , 298.15 K)

$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^\circ &= \sum nS^\circ(\text{product}) - \sum nS^\circ(\text{reactant}) \\ &= [S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6S^\circ(\text{O}_2, \text{g})] - [6S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &= [212 + (6 \times 205.138)] - [(6 \times 213.74) + (6 \times 69.91)] \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ &= -0.259 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^\circ &= \sum n\Delta_f H^\circ(\text{product}) - \sum n\Delta_f H^\circ(\text{reactant}) \\ &= [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})] - [6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &= [-1268 + (6 \times 0)] - [(6 \times -393.51) + (6 \times -241.82)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 2544 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{surr}^\circ &= -\frac{\Delta H_{rxn}^\circ}{T} = -\frac{2544}{298.15} \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -8.533 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ \Delta S_{total}^\circ &= \Delta S_{sys}^\circ + \Delta S_{surr}^\circ = -0.259 - 8.533 = -8.792 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

เกิดเองไม่ได้

## พลังงานเสรี (อิสระ)

การทำนายทิศทางของปฏิกิริยาเคมี โดยการหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและของสิ่งแวดล้อมนั้นทำได้ไม่สะดวกนัก เพราะจะต้องทราบทั้งเอนโทรปีและเอนทาลปีของการเกิดสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

กิบส์ (J.W. Gibbs) จึงกำหนดฟังก์ชันใหม่ เรียกว่า พลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs free energy, G) โดยใช้นิยามดังนี้

$$G = H - TS$$



เนื่องจากทั้ง H, S และ T ต่างก็เป็นฟังก์ชันสถานะ

G จึงเป็นฟังก์ชันสถานะด้วย

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรี คือ

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

สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ **อุณหภูมิคงที่** การ

เปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของระบบจะคำนวณได้จาก

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

พลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน

$$\Delta G^\circ_{298} \text{ หรือ } \Delta G^\circ$$

พลังงานเสรีของการเกิด;  $\Delta G^\circ_f$

“การเปลี่ยนแปลงของพลังงานเสรีในปฏิกิริยาการเกิดสารบริสุทธิ์ 1 โมล จากธาตุองค์ประกอบในสภาวะธรรมชาติที่สภาวะมาตรฐาน”

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

# พลังงานเสรีกับปฏิกิริยาเคมี



$$\Delta G^\circ = [c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D)] - [a\Delta G_f^\circ(A) + b\Delta G_f^\circ(B)]$$

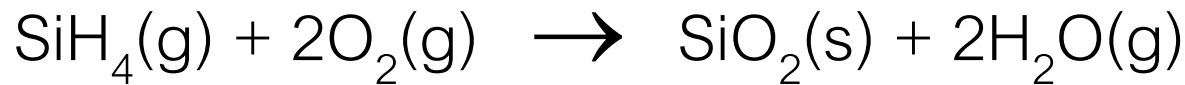
$$\Delta G_{rxn}^\circ = \sum_{prod} n_j \Delta G_f^\circ(j) - \sum_{react} n_i \Delta G_f^\circ(i)$$

$\Delta G_f^\circ$  ของธาตุอิสระในสภาวะธรรมชาติ = 0

หรือจาก

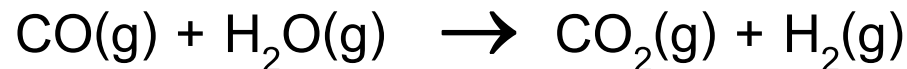
$$\Delta G_{rxn}^\circ = \Delta H_{rxn}^\circ - T\Delta S_{rxn}^\circ$$

ตัวอย่าง จงคำนวณ  $\Delta G^\circ$  ของปฏิกิริยา



$$\begin{aligned}\Delta G_{rxn}^\circ &= \sum n\Delta G_f^\circ(\text{product}) - \sum n\Delta G_f^\circ(\text{reactant}) \\ &= [\Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2, \text{s}) + 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] - [\Delta G_f^\circ(\text{SiH}_4, \text{g}) + 2\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [(-856.64) + 2(-228.57)] - [(-56.9) + 2(0.0)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1256.88 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

ตัวอย่าง จงคำนวณ  $\Delta G^\circ$  ของปฏิกิริยา



$\Delta G_f^\circ$  ของ  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -394.36, -137.17, -228.57 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta G_{rxn}^\circ &= \sum n\Delta G_f^\circ(\text{product}) - \sum n\Delta G_f^\circ(\text{reactant}) \\ &= [\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g})] - [\Delta G_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] \\ &= [(-394.36) + (0.0)] - [(-137.17) + (-228.57)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -28.62 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

เครื่องหมายของ  $\Delta G$  ก็กับการบอกทิศทางของการเกิดปฏิกิริยา

$\Delta G < 0 \quad \Rightarrow \quad$  ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง

$\Delta G = 0 \quad \Rightarrow \quad$  ระบบอยู่ในสมดุล

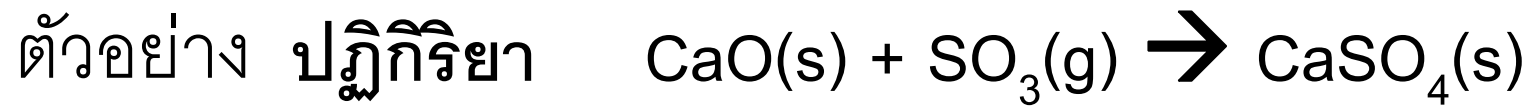
$\Delta G > 0 \quad \Rightarrow \quad$  ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้  
(หรือเกิดขึ้นในทิศทางย้อนกลับ)

# เงื่อนไขต่างๆ ของ $\Delta G$

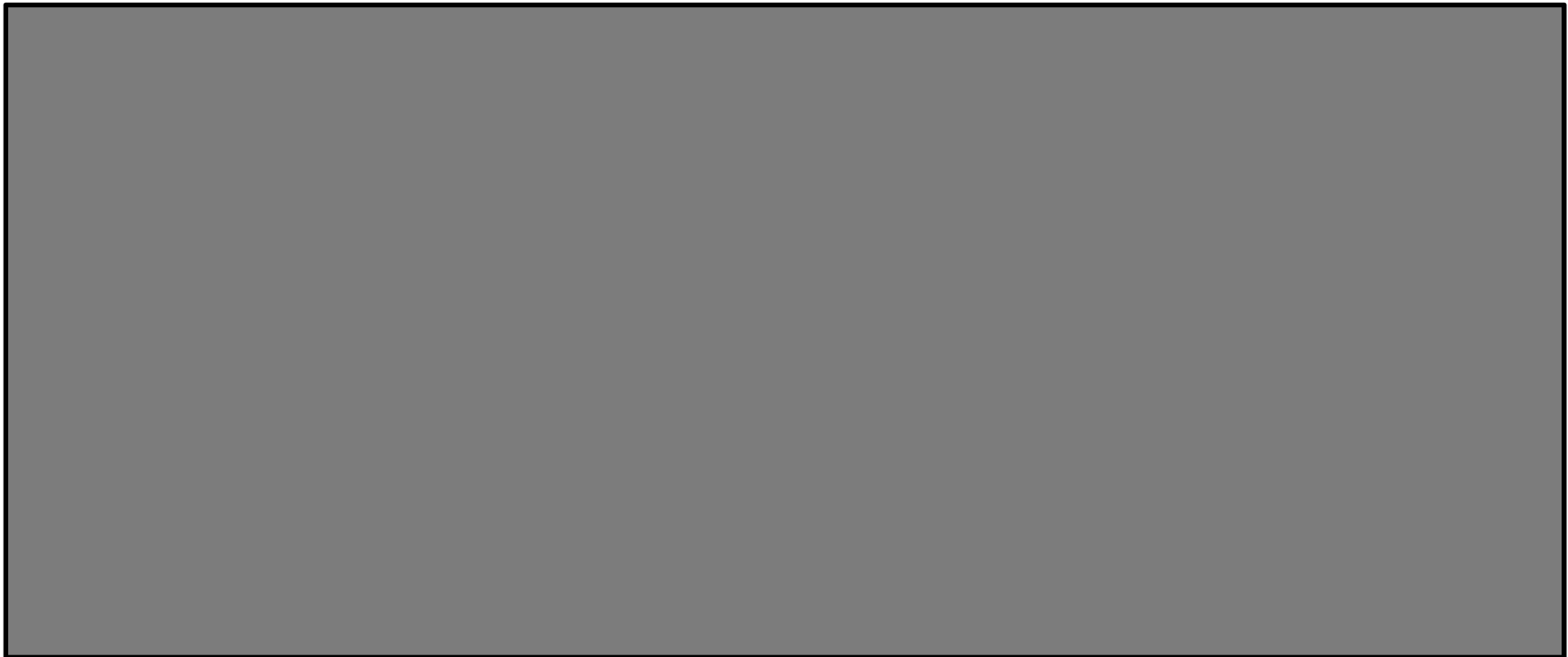
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

เครื่องหมายของ  $\Delta H$  และ  $\Delta S$  มีผลต่อเครื่องหมายของ  $\Delta G$  ดังนี้

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ลักษณะการเปลี่ยนแปลง
-	+	-	เกิดขึ้นได้เอง
-	-	T ต่ำ $\rightarrow$ -	เกิด $\Delta H > T\Delta S$
-	-	T สูง $\rightarrow$ +	ไม่เกิด $\Delta H < T\Delta S$
+	+	T ต่ำ $\rightarrow$ +	ไม่เกิด $\Delta H > T\Delta S$
+	+	T สูง $\rightarrow$ -	เกิด $\Delta H < T\Delta S$
+	-	+	ไม่เกิด



- ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเองที่ 2200 K หรือไม่ ถ้าไม่ จะเกิดได้ด้วยเงื่อนไขใด



- $\Delta G > 0$  ดังนั้นปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเองไม่ได้ที่อุณหภูมิ 2200 K

- ปฏิกิริยาเกิดเองได้เมื่อ  $\Delta G < 0$
- ค่า  $\Delta G$  ขึ้นกับอุณหภูมิ (ค่า  $\Delta H$  และ  $\Delta S$  อาจประมาณให้เป็นค่าคงที่ได้) ดังนั้นเราต้องหาค่า  $T$  ที่ทำให้  $\Delta G$  น้อยกว่าศูนย์



- ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2118 K จึงทำให้  $\Delta G$  จะน้อยกว่าศูนย์ ปฏิกิริยาจึงเกิดเองได้



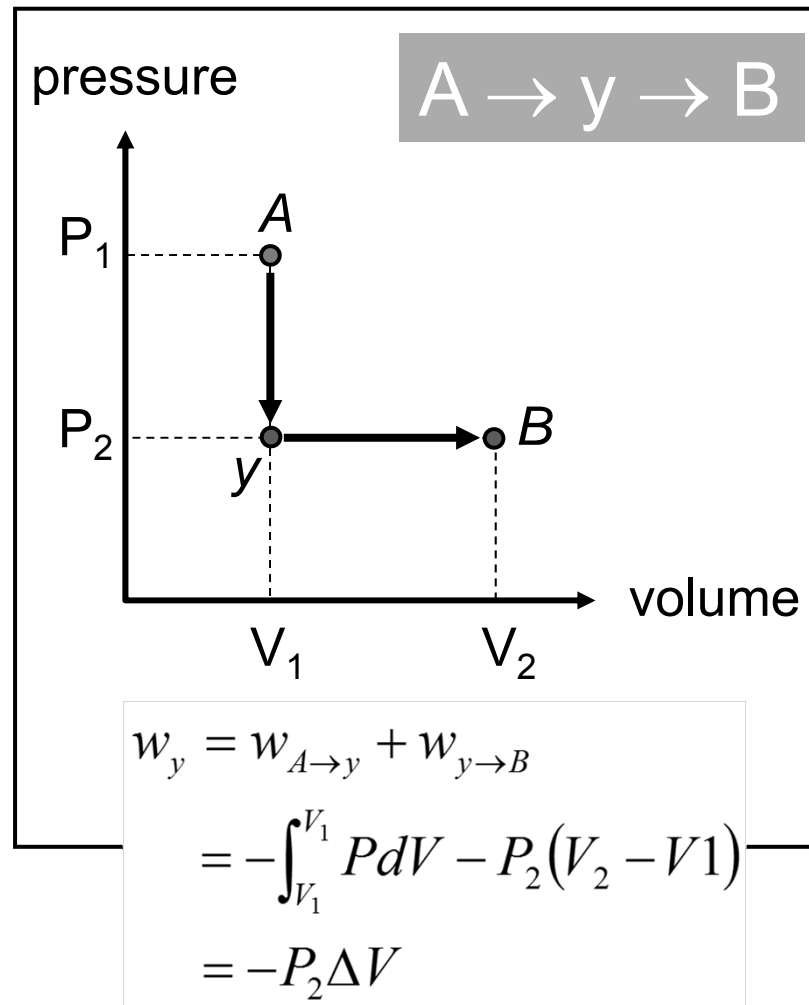
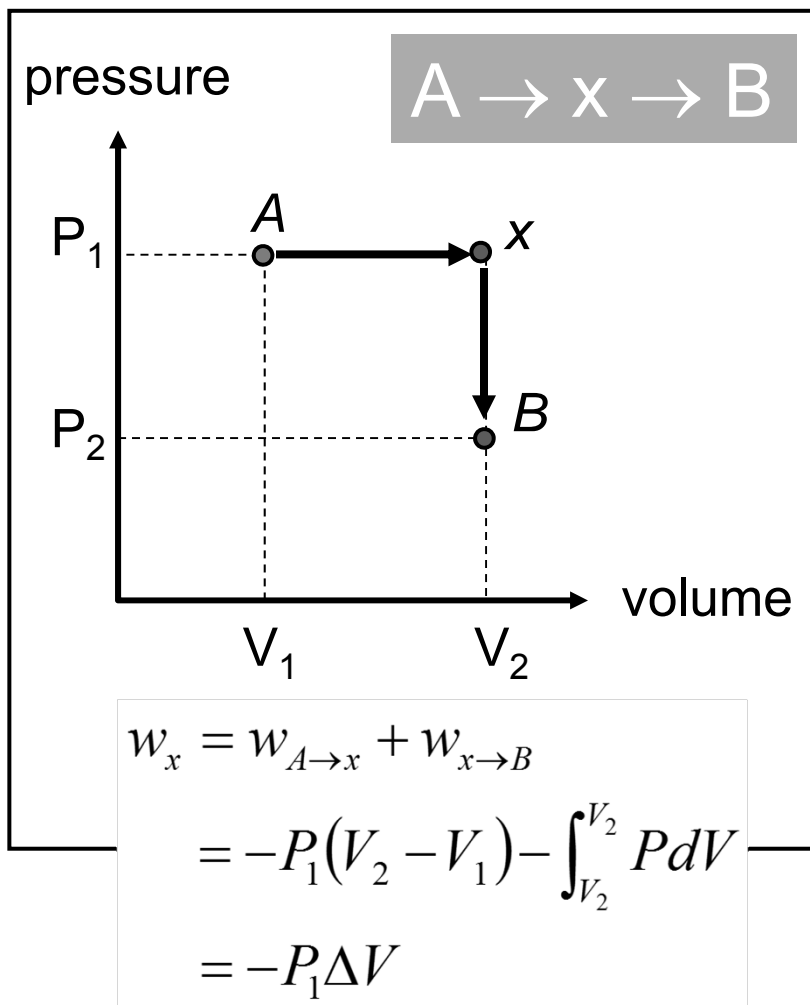
แบบฝึกหัด จงคำนวณหาความร้อนที่ต้องใช้เพื่อให้โลหะอลูมิเนียม  
45.8 g มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 20.0 °C เป็น 30.0 °C เมื่อความ  
ดันคงที่ ความจุความร้อนโมลาร์ = 24 J·mol<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup> (Al = 27 )

ความจุความร้อน ( $C_p$ ) = จำนวนโมล × ความจุความร้อนโมลาร์

# เทอมที่สำคัญ

- ระบบ และ สิ่งแวดล้อม
- ฟังก์ชันสภาวะ
- ฟังก์ชันวิถี
- ระบบผันกลับได้
- เอนทาลปี
- เอนโทรปี
- เอนทาลปีมาตรฐาน
- เอนทาลปีของการก่อเกิด
- กระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้

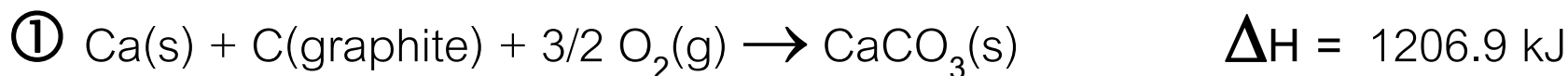
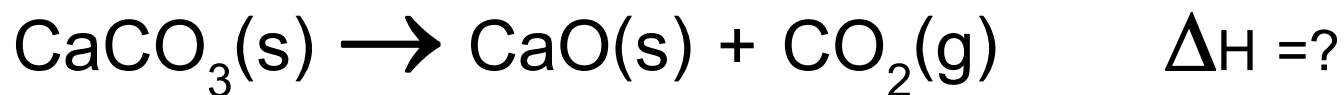
# การพิสูจน์ว่างานไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ



$$w_x \neq w_y$$

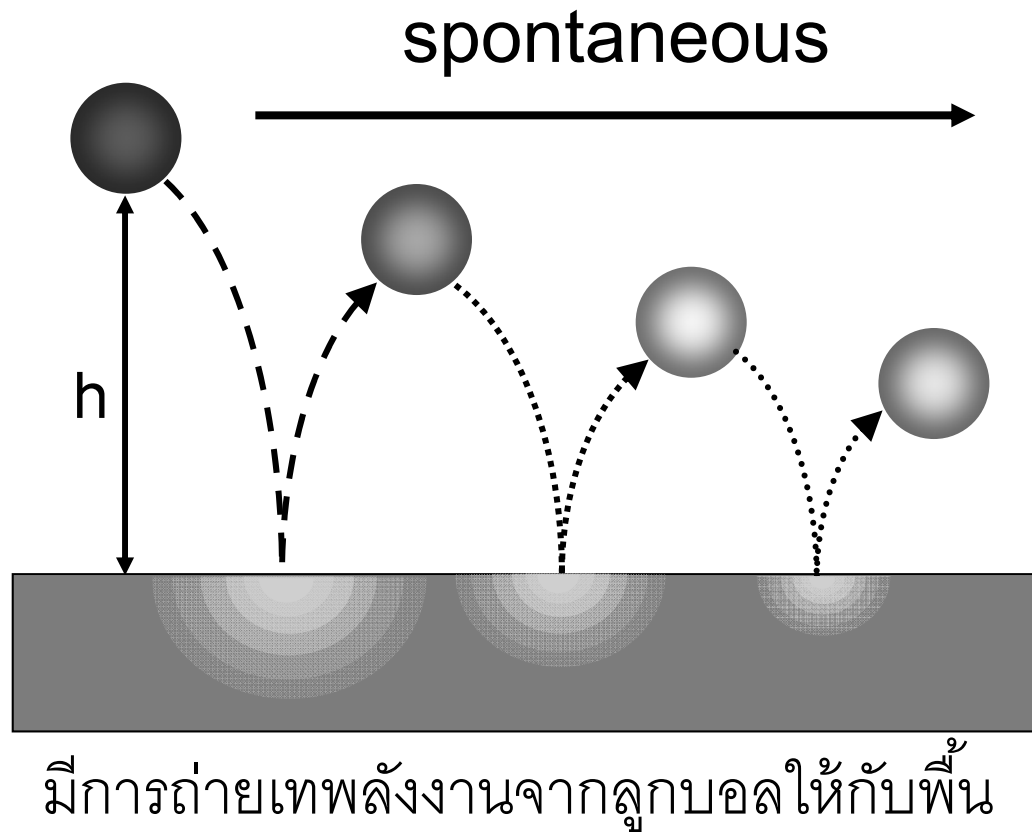
## แบบฝึกหัด

- จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี โดยใช้ข้อมูลที่ให้มา



# Spontaneous Changes

- การเปลี่ยนแปลงแบบ spontaneous จะเกิดการถ่ายเทพลังงาน และ มวลสารไปสู่รูปแบบที่ยุ่งเหยิงมากขึ้น (more disorder, more chaotic)



กระบวนการที่มีการ  
ถ่ายเทพลังงานจากลูก  
บอลให้พื้นเกิดขึ้นเองได้  
แต่กระบวนการย้อนกลับ  
เกิดขึ้นเองไม่ได้ (non  
spontaneous)

# การแปลงค่าความจุความร้อน

## ■ พิจารณาหน่วยของความจุความร้อน

$$\text{ความจุความร้อน (C)} = \text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{ความร้อนจำเพาะ (s)} = \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{ความจุความร้อนโมลาร์ (C}_m\text{)} = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{C}{m} = S \rightarrow \frac{\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}}{\text{g}}$$

$$C_p = ms\Delta T$$

$$\frac{C_m}{MW} = S \rightarrow \frac{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}}{\text{g}}$$

$$C_m = S \times MW \rightarrow \frac{\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}}{\text{g}} \times \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{mol}^{-1}$$