อุณหพลศาสตร์
Thermodynamics

โครงการจัดตั้งสายวิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

เนื้อหา

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

2

เทอมที่สำคัญ

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

3

อุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics)

- อุณหพลศาสตร์ คือ วิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบและสิ่งแวดล้อมเมื่อสสารเกิดการเปลี่ยนแปลง และสามารถบอกทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายใต้สภาวะหนึ่ง ๆ ได้

$$A + B \xrightarrow[\text{HEAT}]{} C + D \qquad C + D \xrightarrow[\text{HEAT}]{} A + B$$

4

ระบบและสิ่งแวดล้อม

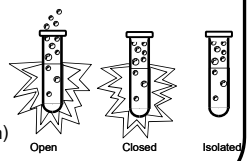
ระบบ (system) สิ่งที่เราสนใจศึกษา

สิ่งแวดล้อม (environment) ส่วนอื่น ๆที่มีผลต่อส่วนที่เราสนใจ

จักรวาล (universe) ระบบและสิ่งแวดล้อม

ระบบแบบต่าง ๆ

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



5

สมบัติของสสาร

- สมบัติของสสารแบ่งออกเป็น
  - <u>สมบัติจุลภาค</u> (Microscopic property) คือสมบัติของสสารเมื่อพิจารณาในระดับโมเลกุล เช่น ขนาดของโมเลกุล ความเร็วของอนุภาค การจัดเรียงตัว แรงดึงดูดระหว่างอนุภาค
  - <u>สมบัติมหัพภาค</u> (Macroscopic property) คือสมบัติของสสารเมื่อพิจารณาสสารนั้นในระดับที่ใหญ่ขึ้น เช่น สสารเป็นชิ้นหรือก้อน เช่น มวล ความดัน สี ปริมาตร ความหนาแน่น (มักจะวัดได้โดยตรง)
- สมบัติของสารยังอาจแบ่งออกเป็นสองประเภท คือ
  - <u>สมบัติที่ขึ้นกับปริมาณ</u> (Extensive Property) เช่น ปริมาตร ความร้อน
  - <u>สมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณ</u> (Intensive Property) เช่น ความหนาแน่น

6

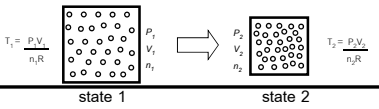
สภาวะของระบบ

- **สภาวะของระบบ** (State of a system) คือ ลักษณะของระบบที่ขณะหนึ่งขณะใด บอกโดยการระบุสมบัติมหัพภาคต่าง ๆ ของระบบขณะที่สมดุล เช่น ความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร ฯลฯ
  - **การระบุสภาวะของระบบต้องใช้ *ชุดของฟังก์ชันสภาวะ เช่น สภาวะของระบบแก๊สอุดมคติ ระบุโดย P, V, n, T***
- **สภาวะสมดุล** (Equilibrium) คือ สภาวะที่สมบัติมหภาคของระบบมีค่าคงที่ทุกส่วนประกอบของระบบและไม่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับเวลา
  - **สมดุลสถิต** (Static equilibrium) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ทั้งสิ้น
  - **สมดุลพลวัตร** (Dynamic equilibrium) มีการเปลี่ยนแปลงในระดับจุลภาค แต่ระดับมหัพภาคไม่เปลี่ยนแปลง

7

ฟังก์ชันสภาวะ

- **ฟังก์ชันสภาวะ** (State function) : ปริมาณที่ใช้อธิบายสภาวะของระบบ เช่น ความดัน(P) ปริมาตร(V) อุณหภูมิ(T)
  - **ฟังก์ชันสภาวะเป็นสมบัติที่ขึ้นกับสภาวะของระบบที่เวลาใดเวลาหนึ่งเท่านั้น**
  - **ฟังก์ชันสภาวะต่าง ๆ มักมีความสัมพันธ์กัน ถ้ากำหนดค่าฟังก์ชันสภาวะบางอย่าง ก็จะเป็นการกำหนดฟังก์ชันสภาวะตัวอื่น ๆ โดยอัตโนมัติ เช่นในกรณีของแก๊สอุดมคติ (PV = nRT)**



state 1 state 2

8

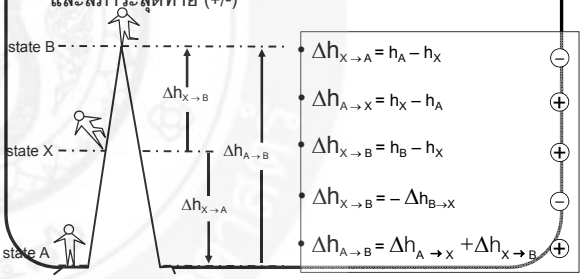
การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะ

- **การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะ ขึ้นกับ สภาวะเริ่มต้น (initial state) และสภาวะสุดท้าย (final state) เท่านั้น**
  - **การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสภาวะหาได้จากผลต่างระหว่างฟังก์ชันสภาวะที่สภาวะสุดท้ายและที่สภาวะเริ่มต้น เช่น $\Delta P = P_f - P_i$**
  - **การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสภาวะไม่ขึ้นกับวิธีหรือขั้นตอนการเปลี่ยนแปลง**
  - **ถ้าระบบมีการเปลี่ยนแปลงและย้อนกลับมาสู่สภาวะเดิม** (intial state = final state) **การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะมีค่าเป็นศูนย์**

9

การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสภาวะ (Changes of State Functions)

- **การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะ ขึ้นกับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย (+/-)**

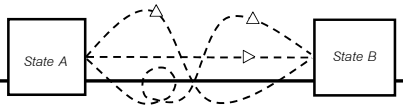


10

ชนิดของกระบวนการ

กระบวนการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะเริ่มต้นไปยังสภาวะสุดท้ายอาจเกิดผ่านเส้นทางที่แตกต่างกันได้

- <u>กระบวนการผันกลับได้</u> (Reversible Process) คือการเปลี่ยนแปลงของระบบที่สามารถย้อนกลับได้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขเพียงเล็กน้อย
- <u>กระบวนการผันกลับไม่ได้</u> (Irreversible Process) คือการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียว



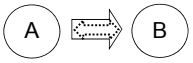
11

อุณหพลศาสตร์เกี่ยวข้องกับหลักสำคัญ 2 ข้อ คือ

1. **พลังงานไม่สูญหายไปและเกิดขึ้นเองไม่ได้ แต่เปลี่ยนรูปได้**

กระบวนการที่มีโอกาสเป็นไปได้คือกระบวนการที่เป็นไปตามกฎอนุรักษ์พลังงาน

2. **ระบบพยายามเข้าสู่สภาวะสมดุลเสมอ**



กระบวนการที่เกิดขึ้นได้จริง คือ กระบวนการที่นำระบบเข้าสู่สมดุล

12

พลังงาน งาน ความร้อน

พลังงาน คือความสามารถในการทำงาน (work) หรือถ่ายเทความร้อน (heat) พลังงานสามารถแยกออกได้เป็น

- **พลังงานศักย์** (Potential Energy, PE) คือ พลังงานที่สะสมอยู่ในสสาร เช่น พลังงานเนื่องจากแรงโน้มถ่วง แรงทางไฟฟ้า พลังงานในอาหารหรือเชื้อเพลิง
- พลังงานจลน์ (Kinetic Energy, KE) คือ พลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของสสาร

$$E_{total} = KE + PE$$

13

พลังงานภายใน (Internal energy; U หรือ E)

พลังงานภายใน (U) คือพลังงานของระบบ เป็นฟังก์ชันสภาวะ

- พลังงานจลน์
  - เคลื่อนที่ การหมุน การสั่นของโมเลกุล
  - พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของ e-, p, n
- พลังงานศักย์
  - พลังงานทางไฟฟ้าเนื่องจากแรงทางไฟฟ้าระหว่างอนุภาค
  - พลังงานนิวเคลียร์ของนิวเคลียส

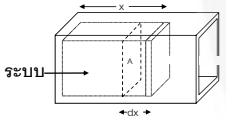
การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน $\Delta U = U_f - U_i$

- เราไม่สามารถคำนวณหาค่า U ของระบบได้แต่สามารถหา ΔU ระหว่างสองสภาวะได้

14

งาน (work; w)

- **งาน คือ** การถ่ายเทพลังงานในรูปที่ก่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของวัตถุ
  - **ทางอุณหพลศาสตร์** : สนใจเฉพาะงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดันภายนอก
  - งานเนื่องจากการขยายตัวของระบบ (Expansion work)



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

ถ้า P_{ext} คงที่

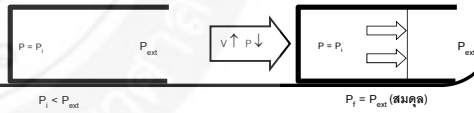
- F_{ext} คือแรงภายนอก
- P_{ext} คือความดันภายนอก
- ΔV คือปริมาตรของระบบที่เปลี่ยนแปลงไป

15

งานจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดันภายนอก

1. สิ่งแวดล้อมทำงานให้ระบบ(งานอัดตัว; ΔV<0) ทำให้ระบบมีปริมาตรลดลง งานจะมีค่าเป็น บวก

2. ระบบทำงานให้สิ่งแวดล้อม (งานขยายตัว; ΔV>0)ทำให้ระบบมีปริมาตรเพิ่มขึ้น งานจะมีค่าเป็น ลบ



16

การคำนวณหางาน

- 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 (reversible process)

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

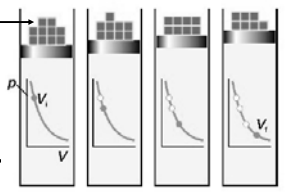
← สมมติว่าเป็น Ideal gas

17

การขยายตัวแบบผันกลับได้

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

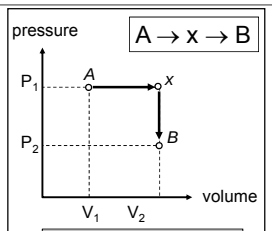
P_{ext} จะต้องมีค่าใกล้เคียงกับ P_{sys} ตลอดกระบวนการ

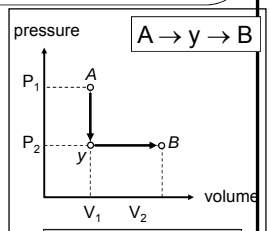


$$\begin{aligned} w &= -\int P_{ext}\,dV \\ w_{\exp,max} &= -\int P_{\exp,max}\,dV \\ P_{\exp,max} &\approx P_{sys} \\ P_{ext} &\approx P_{sys} = \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

18

การพิสูจน์ว่างานไม่เป็นฟังก์ชันสภาวะ





$w_x \neq w_y$

19

<u>ตัวอย่าง</u> จงคำนวณหางานเมื่อน้ำแข็ง 100 g ละลายหมดที่อุณหภูมิ 0˚C และความดัน 1 atm ความหนาแน่นของน้ำแข็งและน้ำที่ 0˚C เท่ากับ 0.91 และ 1.0 g/cm^3 ตามลำดับ

น้ำแข็ง 100 g → น้ำ 100 g

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

ΔV = ปริมาตรน้ำ (V_2) - ปริมาตรน้ำแข็ง (V_1)

จาก d = m/V ⇨ V = m / d

ปริมาตรน้ำแข็ง (V_1) = 100 g / 0.91 g/cm^3 = 109.9 cm^3

ปริมาตรน้ำ (V_2) = 100 g / 1.00 g/cm^3 = 100 cm^3

20

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

$= -1$ atm (100.0 cm^3 -109.9 cm^3)

$= 9.9$ cm^3•atm

$= 0.0099$ L•atm

1 L•atm = 101.3 J

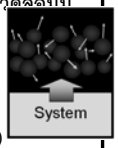
$= (0.0099$ L•atm) (101.3 J/L•atm)

$= 0.100$ J

21

ความร้อน (Heat; q)

- ความร้อน คือ <u>พลังงานที่ถ่ายเท</u>ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากมีอุณหภูมิต่างกัน
  - สมดุลทางความร้อนจะเกิดเมื่อทั้งระบบและสิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิเท่ากัน (สมดุลพลวัตร)
  - q ไม่เป็นฟังก์ชันสภาวะ
- เครื่องหมายของความร้อน
  - ระบบดูดความร้อนจะมี q เป็นบวก (รับพลังงาน)
  - คายความร้อน q เป็นลบ (คายพลังงาน)



22

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ (Conservation of Energy)

" กระบวนการใด ๆ พลังงานอาจเปลี่ยนรูปได้ แต่จะไม่สูญหายไปหรือเกิดขึ้นใหม่"

$\Delta U = q + w$

U คือ พลังงานภายใน

ΔU คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน

q คือ ความร้อน

w คือ งาน

23

การหาค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔU)

- การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในไม่สามารถหาโดยตรงจากค่า U ได้ แต่หาได้จาก
  - กฎข้อที่ 1 ($\Delta U = w + q$)
  - เงื่อนไขอื่น ๆ
    - ปริมาตรคงที่ ($\Delta V = 0$)
    - ความดันคงที่ ($\Delta P = 0$)
    - อุณหภูมิคงที่ ($\Delta T = 0$)
    - ไม่มีการถ่ายเทความร้อน (q = 0)

24

กระบวนการ Isochoric (V คงที่)

- เมื่อ V คงที่ (ปฏิกิริยาเกิดในภาชนะที่มีปริมาตรคงที่)

$\Delta V = \int dV = 0$

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

ดังนั้น $\boxed{\Delta U = q_v}$ เมื่อ V คงที่

เช่น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน บอมบ์คาลอริมิเตอร์ (V คงที่)

25

กระบวนการ adiabatic (q คงที่)

- เมื่อ q = 0 (ปฏิกิริยาเกิดในภาชนะที่มีฉนวนหุ้ม)

$q = 0$

$\Delta U = q + w$

$\Delta U = w$

➔ $\boxed{\Delta U = w = -P\Delta V}$

26

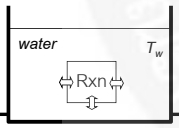
กระบวนการ Isothermal

- เมื่อ T คงที่ (ปฏิกิริยาเกิดในภาชนะที่สามารถรักษาอุณหภูมิให้คงที่ได้ เช่น water bath)

เมื่อ T คงที่ $\rightarrow \Delta U = 0$ (เฉพาะแก๊สอุดมคติ)

$\Delta U = q + w = 0$

$\boxed{q = -w = P\Delta V}$



$T_{sys} = T_w$

T_w จะคงที่

27

<u>ตัวอย่าง</u> น้ำ 1 โมล 100˚C กลายเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิเดียวกัน ความดัน 1 บรรยากาศ ปริมาณความร้อนที่ทำให้น้ำ 1 mol เป็นไอที่ 100˚C เท่ากับ 40.668 kJ

จงหา ΔU (ไอน้ำเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบความหนาแน่นของน้ำ 1.00 g/cm^3)

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

จาก d = m/V

28

V_1 = ปริมาตรน้ำ = m/d

= 18 cm^3

= 0.018 L

V_2 = ปริมาตรไอน้ำ

กรณีเป็นแก๊ส สามารถใช้กฎของแก๊ส PV = nRT

$V_2 = nRT/P$

$= \frac{1 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L·atm} \times 373 \text{ K}}{1 \text{ atm} \quad \text{mol·K}}$

$= 30.6 \text{ L}$

29

$W = P\Delta V$ เมื่อความดันคงที่

$= -1 \text{ atm} \times (30.6 \text{ L} - 0.018 \text{ L})$

$= -30.582 \text{ L·atm}$

$= -30.582 \times 101.3 \times 10^{-3} \text{ kJ}$

$= -3.096 \text{ kJ}$

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

$= 40.668 \text{ kJ} + (-3.096 \text{ kJ})$

$= 37.572 \text{ kJ}$

30

NEXT

แบบฝึกหัด

1. แก๊สอุดมคติชนิดหนึ่ง 1 mol ขยายตัวจากปริมาตร 0.01 m^3 เป็น 0.10 m^3 ที่ 25°C จงหาปริมาณงานที่เกิดขึ้น เมื่อ
   - ความดันภายนอกคงที่ P = 0.1 atm
   - ปริมาตรจาก 0.01 m^3 เป็น 0.05 m^3 ที่ P = 0.05 atm แล้วขยายตัวต่อเป็น 0.1 m^3 ที่ P = 0.01 atm

งานเนื่องจากการขยายตัวที่ความดันคงที่ $w = -p_{ext}\Delta V$

- $w = -0.1\ atm \times (100 - 10)\ L = -9\ L\cdot atm$
- $w = -0.05\ atm \times (50 - 10)\ L - 0.01\ atm \times (100 - 50)\ L$
  $= -2\ L\cdot atm - 0.5\ L\cdot atm$ *1 m^3 = 1000 L*
  $= -253.25\ J$ *1 L·atm = 101.3 J*

31

NEXT

แบบฝึกหัด

2. กำหนดให้ระบบหนึ่งมีปริมาตรคงที่ 10.0 L ดูดความร้อน 1000 J จงคำนวณ ΔU เมื่อ
   ก. ปริมาตรคงที่
   ข. ถ้าปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 15.0 L เมื่อ P = 1 atm
   ค. ถ้าปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 29.75 L เมื่อ P = 0.50 atm

ก. ปริมาตรคงที่ $\Delta V = 0 \rightarrow \Delta U = q = 1000\ J$ (w = 0)

ข. $\Delta U = q + w = 1000\ J - (1atm \times 5L) \times 101.3\ J\ atm^{-1}L^{-1}$
$= 493.5\ J$

ค. $\Delta U = q + w = 1000\ J - (0.5atm \times 19.75L) \times 101.3\ J\ atm^{-1}L^{-1}$
$= -0.338\ J$

32

NEXT

แบบฝึกหัด

3. แก๊สชนิดหนึ่ง 1 โมล มีปริมาตร 1 L ที่ 273 K บรรจุในกระบอกสูบที่มีฉนวนหุ้มโดยรอบ ถ้าแก๊สนี้ขยายตัวเป็น 5 L จงหา w, q, ΔU_{sys} และ ΔU_{surr} เมื่อ
   - ให้ความดันภายนอกคงที่เท่ากับ 1 atm
   - ให้แก๊สขยายตัวช้ามาก ๆ

มีฉนวน $q = 0 \rightarrow \Delta U_{sys} = w$; $\Delta U_{sys} = -\Delta U_{surr}$

- $\Delta U_{sys} = w = -P_{ext}\Delta V = -(1atm \times 4L) \times 101.3\ J\ atm^{-1}L^{-1}$
- $\Delta U_{sys} = w = -nRT \ln(V_f/V_i)$
  $= (-1\ mol \times 0.082\ L\ atm\ K^{-1}mol^{-1} \times 273\ K) \ln(5/1)$
  $= -36.03\ L\ atm = -3638.92\ J = -3.64 \times 10^3\ kJ$

$\Delta U_{surr} = -\Delta U_{sys} = 3.64 \times 10^3\ kJ$

33

เอนทาลปี (Enthalpy; H)

เอนทาลปี คือผลรวมของพลังงานภายในและผลคูณของความดันกับปริมาตรและเป็น state function

$$H = U + PV$$

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี คือปริมาณความร้อนที่ระบบดูดกลืนหรือคาย*ภายใต้เงื่อนไขความดันคงที่*

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

$$\Delta H = [q - P\Delta V] + [V\Delta P + P\Delta V]$$

$$= q + V\Delta P$$

$$\Delta H = q_p \text{ (เมื่อความดันคงที่)}$$

+ ดูดความร้อน
– คายความร้อน

34

สำหรับระบบที่มี gas อาจพิจารณาว่าปริมาตรของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปขึ้นกับปริมาตรของแก๊สเท่านั้น และสามารถใช้กฎของแก๊สอุดมคติในการประมาณได้

จากสมการ $\Delta H = \Delta U + \Delta PV$

$PV = nRT$

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

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

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

เมื่อ $\Delta n = \Sigma n_g(P) - \Sigma n_g(R)$

จำนวนโมลของแก๊สในผลิตภัณฑ์ *จำนวนโมลของแก๊สในสารตั้งต้น*

35

สำหรับระบบที่ประกอบด้วยของแข็งหรือของเหลวในบางกรณีเราอาจใช้การประมาณ

$\Delta(PV) \approx 0 \rightarrow \Delta H \approx \Delta U$

การเปลี่ยนสถานะ เช่น การหลอมเหลว การกลายเป็นไอ จะเกิดที่ความดันคงที่ดังนั้น $\Delta H = q_p$

- ΔH_{fus} (fusion หลอมเหลว)
- ΔH_{vap} (vaporization กลายเป็นไอ)

36

ตัวอย่าง การเผาไหม้ของ C_2H_5OH ในบอมบ์คาลอริมิเตอร์ได้พลังงาน 1364.34 kJ ที่ 298 K จงหาค่า ΔH ของปฏิกิริยา

$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$

การเผาไหม้ในบอมบ์คาลอริมิเตอร์เป็นสภาวะที่ $\Delta V = 0$

$\Delta U = q_v = 1364.34$ kJ

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

แก๊สที่เกิดขึ้นอาจพิจารณาว่าเป็นแก๊สอุดมคติ

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

37

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

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

$= 2477.57$ J

$(\times 10^{-3}) = -2.48$ kJ

$\Delta H = 1364.34\ kJ - 2.48\ kJ$

$= 1361.86$ kJ

38

ตัวอย่าง ปฏิกิริยา $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ ที่ 25°C ความดัน 1 atm คายความร้อน 285 kJ จงหา ΔU

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

คิดเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ

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

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

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

$= -3716.4$ J $= -3.72$ kJ

39

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

$\Delta U = \Delta H - (\Delta n)\,RT$

$\Delta U = -285\ kJ - (-3.72\ kJ)$

$= 281.28$ kJ

40

NEXT

แบบฝึกหัด

ในการทำให้น้ำแข็ง 1 mol หลอมเหลวที่ 0 °C P = 1 atm ต้องให้ความร้อน 1440 cal ปริมาตรต่อโมล ของน้ำแข็งและน้ำ = 0.0196 L, 0.018 L ตามลำดับ จงหา ΔH, ΔU

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

ที่ความดันคงที่ $q = \Delta H = 1440$ cal

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

$\Delta U = 1440\ cal - 1\ atm\ (V_l - V_s)$

$\Delta U = 1440\ cal - 1\ atm\ (0.0196 - 0.018)\ L$

$= (1440 \times 4.18)J - (0.0016 \times 101.3)J$

$= 6.02$ kJ

41

ความร้อนและอุณหภูมิ

การถ่ายเทความร้อนเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป

- **ความจุความร้อน** (Heat capacity; C) : ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สารปริมาณหนึ่งมีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 °C (มีหน่วย J/ °C)

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

- **ความร้อนจำเพาะ** (Specific heat; s) **หรือ ความร้อนจำเพาะโมล่าร์** (Molar Heat Capacity; C_m) คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สาร 1 กรัม หรือ 1 โมล มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 °C (หน่วย $J\cdot g^{-1}\cdot{}^oC^{-1}$ หรือ $J\cdot mol^{-1}\cdot{}^oC^{-1}$)

42

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 $C_V = \frac{Dq_V}{dT} = \frac{dU}{dT}$; $dU = C_V dT$; $\Delta U = q_V = C_V \Delta T$

ถ้า ΔT เป็นบวก พลังงานภายใน(เมื่อ V คงที่) หรือเอนทาลปี (เมื่อ P คงที่) จะเพิ่มขึ้น เป็นกระบวนการดูดความร้อน

43

การแปลงค่าความจุความร้อน

- พิจารณาหน่วยของความจุความร้อน

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

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

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

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

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

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

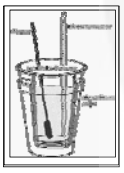
$$C_m = S \times MW \rightarrow \frac{J \cdot {}^\circ C^{-1}}{g} \times g \cdot mol^{-1} = J \cdot {}^\circ C^{-1} mol^{-1}$$

44

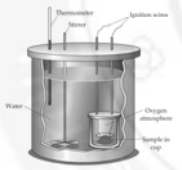
แคลอริมิเตอร์ (Calorimeter)

- **แคลอริมิเตอร์ คืออุปกรณ์ที่ใช้เพื่อวัดปริมาณความร้อนที่มีการถ่ายเทระหว่างสสารหรือปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อม**

$\Delta P = 0$, $\Delta H = q_P$



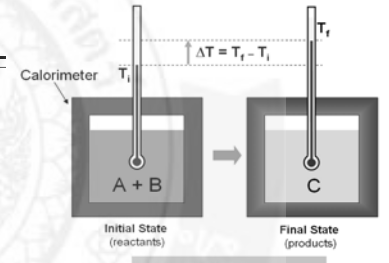
calorimeter (P คงที่)



bomb calorimeter (V คงที่)

$\Delta V = 0$, $\Delta U = q_V$

45



$A + B \rightarrow C \quad \Delta H_{rxn}$

$$System = Substance + Calorimeter$$

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

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

46

ตัวอย่าง จงคำนวณหาความร้อนที่คายออกมาเมื่อทำให้แท่งเหล็ก 869 กรัมเย็นลงจาก 94°C ลดลงเหลืออุณหภูมิ 5°C

ความจุความร้อนของเหล็ก 0.444 J/g°C

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

C_p ของเหล็ก = 869 g × 0.444 J/g °C

= 385.8 J/°C

$q_p = C_p \Delta T$

= (385.8 J/°C) × (5 °C - 94°C)

= -34339 J

= -34.3 kJ

47

NEXT

แบบฝึกหัด

จงคำนวณหาความร้อนที่ต้องใช้เพื่อให้โลหะอลูมิเนียม 40 g มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 20.0°C เป็น 30.0°C เมื่อ***ความดันคงที่***

ความจุความร้อนโมลาร์ = 24 $J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C^{-1}$ (Al = 27)

C_p = จำนวนโมล × ความจุความร้อนโมลาร์

Al 40 g = 40 g/27 g mol^{-1} = 1.48 mol

$q_p = C_p \Delta T$ = (24 $J \cdot mol^{-1} \cdot {}^\circ C^{-1}$ × 1.48 mol) × 10.0°C

48

อุณหเคมี (Thermochemistry)

อุณหเคมี คือ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานในปฏิกิริยาเคมีในรูปของความร้อน

ΔH ของปฏิกิริยาเคมี คือ ปริมาณความร้อนที่ถูกดูดหรือคายออกมาเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ = q_p$ ← เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐาน

- **สภาวะมาตรฐาน** (°, Standard State) ความดัน 1 bar อุณหภูมิที่กำหนด (โดยทั่วไป 25 °C)

49

สมการเทอร์โมเคมี

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^\circ_{298} = -393$ kJ

ΔH เป็น + ปฏิกิริยาดูดความร้อน

ΔH เป็น - ปฏิกิริยาคายความร้อน

ΔH เป็น State function

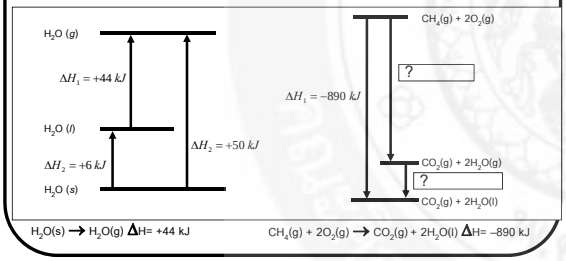
$\Delta H = \Sigma H_{products} - \Sigma H_{reactants}$

- C 1 โมล และ O_2 1โมล ทำปฏิกิริยาเกิดเป็น CO_2 1 โมล คายความร้อน 393 kJ ที่ 1 atm และ 298.15 K

50

กฎของเฮสส์ (Hess' Law)

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวม เท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้นตอน



51

กฎของเฮสส์ (Hess' Law)

NEXT

การใช้กฎของเฮสส์มาหาค่า ΔH ของปฏิกิริยาใด จะต้องคำนึงถึงหลักเกณฑ์ต่อไปนี้

1. สมการเคมีของทุกปฏิกิริยาต้องดุล
2. ต้องบอกสถานะทางกายภาพของสารทุกชนิดที่มีอยู่ในปฏิกิริยา
3. เมื่อเปลี่ยนทิศทางของปฏิกิริยา เครื่องหมายของ ΔH จะต้องเปลี่ยนเป็นเครื่องหมายตรงข้าม
4. ถ้าคูณสัมประสิทธิ์สมการเคมีด้วยจำนวนใด ต้องคูณค่า ΔH ของปฏิกิริยาด้วยจำนวนนั้น

52

ขั้นตอนการหาค่า ΔH โดยใช้กฎของเฮสส์อย่างง่าย*

1. ตรวจดูว่าสารทุกตัวในปฏิกิริยาเคมีที่สนใจจะต้องปรากฏอย่างน้อยหนึ่งครั้งในชุดปฏิกิริยาเคมีที่ให้มา
2. พิจารณาสารแต่ละตัวของปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ
   - เลือกสมการเคมีที่มีสารที่สนใจ จากชุดสมการที่ให้มา
   - ปรับจำนวนโมลให้เท่ากับที่ต้องการโดยคูณ สปส.
   - ย้ายข้างสมการเพื่อให้สารที่สนใจอยู่ข้างเดียวกันกับในปฏิกิริยาที่สนใจ
   - คูณค่า ΔH ด้วย สปส. และคูณ -1 ถ้ามีการย้ายข้างสมการ
3. รวมสมการเคมีและ ΔH ที่ได้จากข้อ 2. เข้า
4. สมการสุทธิที่ได้จากข้อ 3. จะต้องเหมือนกับปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ

53

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา ΔH° ของปฏิกิริยา

$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$

จากปฏิกิริยาย่อยดังต่อไปนี้

1. $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^\circ_1 = -393$ kJ
2. $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^\circ_2 = -283$ kJ

	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	① $\Delta H^\circ_1 = -393$ kJ
−②	$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	③ $\Delta H^\circ_3 = 283$ kJ
① + ③	$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$	

$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_3 = -393 + 283$ kJ $= -110$ kJ

54

NEXT

แบบฝึกหัด

จากปฏิกิริยาย่อยต่อไปนี้

① $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H^\circ_1 = -285.8$ kJ

② $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H^\circ_2 = -241.8$ kJ

จงหา ΔH° ของ $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$

① – ② $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$

① $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H^\circ_1 = -285.8$ kJ

−② $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + O_2(g)$ $-\Delta H^\circ_2 = +241.8$ kJ

$H_2(g) + O_2(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) + H_2(g) + O_2(g)$

$\Delta H = -285.8 + 241.8$ kJ

$= -44$ kJ

55

NEXT

แบบฝึกหัด

จงหา ΔH° ของการเกิดแก๊สมีเทน เมื่อกำหนดให้

① $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^\circ_1 = -393$ kJ

② $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta H^\circ_2 = -285$ kJ

③ $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H^\circ_3 = -890$ kJ

ปฏิกิริยาการเกิดของมีเทน $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$

$+① + ② - ③$

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

$= -212$ kJ

56

NEXT

แบบฝึกหัด

● **จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีโดยใช้ข้อมูลที่ให้มา**

$C_2H_6(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$ $\Delta H = ?$

① $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$ $\Delta H = -3119.71$ kJ

② $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H = -1411.15$ kJ

③ $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta H = -571.68$ kJ

½① −② −½③

$= -433.84$ kJ

57

NEXT

แบบฝึกหัด

● จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีโดยใช้ข้อมูลที่ให้มา

$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ $\Delta H = ?$

① $Ca(s) + C(graphite) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$ $\Delta H = 1206.9$ kJ

② $Ca(s) + ½\ O_2(g) \rightarrow CaO(s)$ $\Delta H = -635.1$ kJ

③ $C(graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -393.5$ kJ

−① + ② + ③

$= -2235.4$ kJ

58

เอนทาลปีของการเกิด (Heat of Formation; ΔH°_f)

เอนทาลปีของการเกิด: การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาการเกิด **สารนั้น** 1 mol จากธาตุองค์ประกอบใน **สภาวะอ้างอิง** (**สถานะที่พบได้ง่ายที่สุดที่** 1 bar 298.15 K)

$H_2(g) + O_2(g) + C(s) \rightarrow HCOOH(l)$ $\Delta H^\circ_f = -379$ kJ

ΔH°_f (HCOOH, *l*) = – 379 kJ

ΔH°_f **ของธาตุในสภาพธรรมชาติ** = 0

เช่น $O_2(g)$, C(s) **และ** Hg(l) **มี** $\Delta H^\circ_f = 0$

59

Thermodynamic Table

Substance	$\frac{\Delta_f H^\oplus_{298}}{kJ\ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^\oplus_{298}}{kJ\ mol^{-1}}$	$\frac{S^\oplus_{m,298}}{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$	$\frac{C^\oplus_{p,m,298}}{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$
$Br_2(l)$	0	0	152.231	75.689
$Br_2(g)$	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
$CH_4(g)$	-74.81	-50.72	186.264	35.309
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.116
$CO_2(g)$	-393.509	-394.359	213.74	37.11
C(g)	716.682	671.257	158.096	20.838
$H_2O(l)$	-285.830	-237.129	69.91	75.291
$H_2O(g)$	-241.818	-228.572	188.825	33.577

60

สมการปฏิกิริยาการเกิด

- $CH_4(g)$ $\Delta H = -78.87$ kJ/mol

  $C(graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$
- $H_2O(l)$ $\Delta H = -285.84$ kJ/mol

  $\frac{1}{2} O_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(l)$
- $C_2H_5OH(g)$ $\Delta H = -235.1$kJ/mol

  $2C(graphite) + 3H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$
- $C_2H_5OH(l)$ $\Delta H = -277.63$ kJ/mol

  $2C(graphite) + 3H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$
- HCN(g) $\Delta H = 135$ kJ/mol

  $C(graphite) + \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) \rightarrow HCN(g)$

61

Enthalpies of Formation & Reaction

- เราอาจพิจารณาว่าปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยสองขั้นตอน
  - การแยกสลายสารตั้งต้นเป็นธาตุในสถานะอ้างอิง

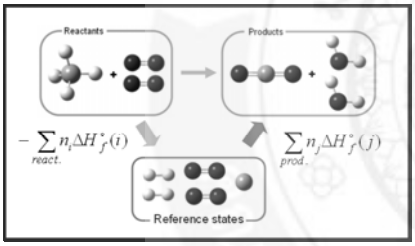
$$-\sum_{react} n_r \Delta H_f^\circ (react)$$

  - ธาตุในสถานะอ้างอิงรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์

$$\sum_{prod} n_p \Delta H_f^\circ (react)$$

จากกฎของเฮสส์ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาอาจหาได้จากผลรวมของสองขั้นตอนดังกล่าว

62



$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum_{prod} n_p \Delta H_f^\circ (prod) - \sum_{react} n_r \Delta H_f^\circ (react)$$

63

เอนทาลปีของปฏิกิริยา (ΔH°_{rxn})

สำหรับปฏิกิริยา

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

a, b, c และ d เป็นสัมประสิทธิ์(หน่วยเป็น mol)

เอนทาลปีมาตรฐานของปฏิกิริยา (standard enthapy of reaction, ΔH°_{rxn}) คำนวณได้จาก

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \left[c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D)\right] - \left[a\Delta H_f^\circ(A) + b\Delta H_f^\circ(B)\right]$$

ผลิตภัณฑ์ *สารตั้งต้น*

64

ในกรณีทั่วไปจะอยู่ในรูป

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum_{prod} n_p \Delta H_f^\circ (prod) - \sum_{react} n_r \Delta H_f^\circ (react)$$

n_r และ n_p คือจำนวนโมลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด

65

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา ΔH° ของปฏิกิริยานี้

$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

ΔH_f° ของ $NH_3(g)$, $HCl(g)$ และ $NH_4Cl(s)$ มีค่า -46.19, -92.13 และ -315.4 kJ ตามลำดับ

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum_{prod} n_p \Delta H_f^\circ (prod) - \sum_{react} n_r \Delta H_f^\circ (react)$$

$= \Delta H_f^\circ(NH_4Cl,s) - [\Delta H_f^\circ(NH_3,g) + \Delta H_f^\circ(HCl,g)]$

$= -315.4 - [(-46.19) + (-92.13)]$ kJ

$= -177$ kJ

66

ตัวอย่าง กำหนด ΔH°_f ของ $CH_4(g)$, $CCl_4(l)$ และ HCl(g) = -75 , -135 , - 92 kJ mol^{-1} และแก๊สทั้งหมดเป็น Ideal gas จงหา ΔH°, ΔU° ของปฏิกิริยา

$CH_4(g) + 4\ Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l) + 4\ HCl(g)$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \sum_{prod} n_p \Delta H^\circ_f(prod) - \sum_{react} n_r \Delta H^\circ_f(react)$$

$= [\ \Delta H^\circ_f(CCl_4, l) + 4\ \Delta H^\circ_f(HCl, g)\ ] - [\ \Delta H^\circ_f(CH_4, g) + 4\ \Delta H^\circ_f(Cl_2, g)\ ]$

$= [\ (-135) + 4x(-92)\ ] - [\ (-75) + 4x(0)\ ]$

$= -428$ kJ

67

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

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

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

$\Delta n = 4 - 5 = -1$ mol

$(\Delta n)RT = (-1\ mol)(8.314\ J.mol^{-1}.K^{-1})(298K)$

$= -2477.57\ J = -2.48$ kJ

$\Delta U^\circ = (-428\ kJ) - (-2.48\ kJ)$

$= -425.5$ kJ

PV = nRT

$\Delta PV = R\Delta nT$

$\Delta PV = RT\Delta n$ *เมื่อ T คงที่*

68

แบบฝึกหัด

1. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา ΔH°

   $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

   ΔH°_f ของ CO(g) และ $H_2O(g)$ = -110.5 , - 241.8 kJ mol^{-1}

2. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา

   $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

   ΔH°_f ของ $NH_3(g)$, NO (g), $H_2O(g)$ เท่ากับ -46.2, + 90.4, -2418 kJ mol^{-1} ตามลำดับ

69

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous Change)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่กำหนดให้ (ความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้น ฯลฯ) เรียกว่า

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง (spontaneous reaction)

กระบวนการทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นได้เอง เช่น

- น้ำกลายเป็นน้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 273 K (1 atm)
- เชื้อเพลิงเผาไหม้ได้เองที่อุณหภูมิสูง

70

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง

- มีการกำหนดฟังก์ชันใหม่ เรียกว่า **เอนโทรปี** (Entropy, S) เพื่อใช้ทำนายว่าปฏิกิริยาต่าง ๆ จะเกิดขึ้นเองหรือไม่

  ระบบที่อนุภาคมีความเป็นระเบียบมาก ⇨ เอนโทรปีต่ำ

  ระบบที่อนุภาคมีความยุ่งเหยิงหรือไม่เป็นระเบียบ ⇨ เอนโทรปีสูง

  S(ของแข็ง) < S(ของเหลว) < S(แก๊ส)

- ในธรรมชาติระบบจะพยายามเปลี่ยนไปใน<u>ทิศทางที่มีความไม่เป็นระเบียบมากขึ้น</u> เช่น การระเหยของน้ำ

71

จากการสังเกต พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

- T ต่ำ ➔ ระบบมีความเป็นระเบียบมาก ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ → ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (ΔS มีค่ามาก)
- T สูง ➔ ระบบมีความไม่เป็นระเบียบมาก ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ → ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ΔS มีค่าน้อย)

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

72

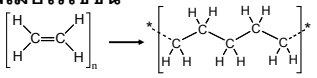
ตัวอย่าง กระบวนการที่ ΔS มีค่าเป็นบวก (ระบบไม่เป็นระเบียบมากขึ้น)

1. โมเลกุลใหญ่สลายให้โมเลกุลเล็ก
   $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$
2. จำนวนโมเลกุลของแก๊สในระบบเพิ่มขึ้น
   $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$
3. การเปลี่ยนสถานะ (หลอมเหลว กลายเป็นไอ ระเหิด)
   $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ หรือ $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$

73

ตัวอย่าง กระบวนการที่ ΔS มีค่าเป็นลบ (ระบบเป็นระเบียบมากขึ้น)

1. โมเลกุลเล็กรวมเป็นตัวกัน
2. โพลีเมอไรเซชั่น



3. การรวมตัวของแก๊สเป็นของแข็งหรือของเหลว
4. สารละลายตกผลึก
   $Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow NaCl(s)$

74

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

"เอนโทรปีของจักรวาลจะเพิ่มขึ้นในกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและจะไม่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการที่อยู่ในสมดุล"

เอนโทรปีของจักรวาล (ΔS_{univ} หรือ ΔS_{tot}) คือผลรวมของเอนโทรปีของระบบ (ΔS_{sys}) และ เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม (ΔS_{surr})

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

75

เพราะฉะนั้นสรุปได้ว่า เมื่อ

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

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

$\Delta S_{tot} < 0$ ⇨ ไม่เกิดขึ้นในสภาวะที่กำหนด

การเปลี่ยนแปลง ΔS_{sys} หาได้ดังนี้

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

q_{rev} = ความร้อนที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ในกระบวนการผันกลับได้

76

ตัวอย่าง จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีทั้งหมด จากการถ่ายเทความร้อน 500 J จากระบบหนึ่งที่ 400 K ให้แก่สิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิ 298 K

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

ระบบมีเอนโทรปีลดลงแต่สิ่งแวดล้อมมีเอนโทรปีเพิ่มขึ้น

ΔS_{sys} = –500 J / 400 K = –1.25 J•K^{-1}

ΔS_{surr} = 500 J / 298 K = 1.68 J•K^{-1}

$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ = –1.25 + 1.68 J•K^{-1}

= 0.43 J•K^{-1}

77

เอนโทรปีสำหรับการเปลี่ยนสถานะของสาร

- การหลอมเหลว $\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T}$
- การกลายเป็นไอ $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$

78

ตัวอย่าง จงหา ΔS เมื่อน้ำแข็ง 1 โมล ละลายเป็นน้ำที่ 0˚C ความดัน 1 atm

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = +6008\ J\ mol^{-1}$

$$\Delta S_{sys} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{+6008}{273}\frac{J}{molK} = 22.01\frac{J}{molK}$$
$$\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-6008}{273}\frac{J}{molK} = -22.01\frac{J}{molK}$$
$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0$$

ระบบอยู่ที่สมดุล แสดงว่าน้ำแข็งจะละลายอย่างช้ามาก ๆ (หรือไม่ละลายเนื่องจากอยู่ที่สมดุลอยู่แล้ว)

79

ตัวอย่าง น้ำแข็ง(0˚C) 1 โมล จะละลายเป็นน้ำที่ 5˚C และความดัน 1 atmหรือไม่

(ให้คิดว่าค่า ΔH_{fus} มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง)

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = +6008\ J\ mol^{-1}$

$$\Delta S_{sys} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{+6008}{273}\frac{J}{molK} = 22.71\frac{J}{molK}$$
$$\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-6008}{278}\frac{J}{molK} = -21.61\frac{J}{molK}$$
$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 1.10\frac{J}{molK}$$

ค่า ΔS เป็นบวกแสดงว่ากระบวนการนี้เกิดขึ้นได้

80

กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์

ความเป็นระเบียบของระบบ

"ที่ 0 เคลวิน เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ทุกชนิดในสภาพผลึกสมบูรณ์แบบมีค่าเท่ากับ 0"

ผลึกสมบูรณ์แบบ คือ ผลึกที่อนุภาคองค์ประกอบเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ไม่มีตำหนิและไม่มีการเคลื่อนที่ของอนุภาค

$S_0 = 0$ (เอนโทรปีที่อุณหภูมิ 0 เคลวิน = 0)

81

S_T = เอนโทรปีสัมบูรณ์ของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิอื่น ๆ

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1}$$
$$S = S_T - S_{0K} = \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T}$$

เมื่อกำหนดค่าอ้างอิงนี้แล้ว(T= 0 K) ทำให้สามารถหาค่า absolute entropy, S° ของสารบริสุทธิ์อื่นที่ T อื่น ๆได้

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

82

เอนโทรปีกับปฏิกิริยาเคมี

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

$$\Delta S^\circ_{rxn} = \sum_{prod} n_p S^\circ(prod) - \sum_{react} n_r S^\circ(react)$$

ผลรวมเอนโทรปีของสารผลิตภัณฑ์ — ผลรวมเอนโทรปีของสารตั้งต้น

ค่า S° จะต้องเป็นบวกเสมอ(เพราะอุณหภูมิสูงกว่า 0 K)!

83

ตัวอย่าง จงคำนวณ ΔS° ของปฏิกิริยา

$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow NO(g)$

$\Delta S^\circ_{rxn} = \sum n_p S^\circ(prod) - \sum n_r S^\circ(react)$

$= S^\circ(NO, g) - [\ \frac{1}{2} S^\circ(N_2, g) + \frac{1}{2} S^\circ(O_2, g)\ ]$

$= 211 - \frac{1}{2}(192) - \frac{1}{2}(205)$

$= 12.5\ J \cdot K^{-1}$

84

เอนโทรปีกับทิศทางของปฏิกิริยาเคมี

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

$\Delta S_{tot} > 0$ เกิดได้เอง

ใช้ข้อมูล S°_{298} มาช่วยในการคำนวณ

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

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

85

กรณีที่ P คงที่

$q_{rev} = \Delta H_{sys}$ ซึ่งหาได้จาก

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

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

$$\Delta S^\circ_{surr} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

86

ตัวอย่าง $6CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$

ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เองที่สภาวะมาตรฐานหรือไม่ (1 bar, 298.15 K)

$$\Delta S^\circ_{rxn} = \sum nS^\circ(\text{product}) - \sum nS^\circ(\text{reactant})$$
$$= S^\circ(C_6H_{12}O_6, s) + 6S^\circ(O_2, g) - 6S^\circ(CO_2, g) - 6S^\circ(H_2O, l)$$
$$= 212 + 6\times 205.138 - 6\times 213.74 - 6\times 69.91 \text{ J/K}$$
$$= -2.59\times 10^2 \frac{J}{K}$$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \sum n\Delta_f H^\circ(\text{product}) - \sum n\Delta_f H^\circ(\text{reactant})$$
$$= \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6, s) + 6\Delta_f H^\circ(O_2, g) - 6\Delta_f H^\circ(CO_2, g) - 6\Delta_f H^\circ(H_2O, l)$$
$$= -1268 + (6\times 0) - (6\times -393.51) - (6\times -241.82) \text{ kJ}$$
$$= 2.544\times 10^3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta H_{rxn}}{T} = -\frac{2.544\times 10^3}{298.15}\frac{kJ}{K} = -8.537\times 10^3 \frac{J}{K}$$
$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = -2.59\times 10^2 - 8.537\times 10^3 = -8.796\frac{J}{K}$$

เกิดเองไม่ได้

87

พลังงานอิสระ

การทำนายทิศทางของปฏิกิริยาเคมีโดยการหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและของสิ่งแวดล้อมนั้นทำได้ไม่สะดวกนัก เพราะจะต้องทราบทั้งเอนโทรปีสัมบูรณ์และเอนทาลปีของการเกิดสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

กิบส์ (J.W. Gibbs) จึงกำหนดฟังก์ชันใหม่เรียกว่า พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy, G) โดยใช้นิยามดังนี้

$$G = H - TS$$

88

เนื่องจากทั้ง H, S และ T ต่างก็เป็นฟังก์ชันสภาวะ G จึงเป็นฟังก์ชันสภาวะด้วย

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ คือ

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

สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของระบบจะคำนวณได้จาก

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

89

พลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐาน

ΔG°_{298} หรือ ΔG°

- พลังงานอิสระของการเกิด; ΔG°_f

"การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระในปฏิกิริยาการเกิดสารบริสุทธิ์ 1 โมล จากธาตุองค์ประกอบในสภาพธรรมชาติที่สภาวะมาตรฐาน"

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

90

พลังงานอิสระกับปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยา aA + bB → cC + dD

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

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \sum_{prod} n_p \Delta G^\circ_f(prod) - \sum_{react} n_r \Delta G^\circ_f(react)$$

ΔG°_f *ของธาตุอิสระในสภาพธรรมชาติ = 0*

หรืออาจหา ΔG° ได้จาก

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \Delta H^\circ_{rxn} - T\Delta S^\circ_{rxn}$$

91

ตัวอย่าง จงคำนวณ ΔG° ของปฏิกิริยา

$SiH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2O(g)$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{rxn} &= \sum n\Delta_f G^\circ(\text{product}) - \sum n\Delta_f G^\circ(\text{reactant}) \\ &= \Delta_f G^\circ(SiO_2,s) + 2\Delta_f G^\circ(H_2O,g) - \Delta_f G^\circ(SiH_4,g) - 2\Delta_f G^\circ(O_2,g) \\ &= -856.64 + 2(228.572) - 56.9 - 2(0.0)\ \text{kJ} \\ &= -456.4\ \text{kJ}\end{aligned}$$

92

ตัวอย่าง จงคำนวณ ΔG° ของปฏิกิริยา

$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

ΔG°_f ของ $CO_2(g)$, $CO(g)$, $H_2O(g)$ = -394.36, -137.17, -228.57 kJ mo^{-1}

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{rxn} &= \sum n\Delta_f G^\circ(\text{product}) - \sum n\Delta_f G^\circ(\text{reactant}) \\ &= \Delta_f G^\circ(CO_2,g) + \Delta_f G^\circ(H_2,g) - \Delta_f G^\circ(CO,g) - 2\Delta_f G^\circ(H_2O,g) \\ &= -394.36 + (0.0) - (-137.17 - 228.57)\ \text{kJ} \\ &= -28.62\ \text{kJ}\end{aligned}$$

93

เครื่องหมายของ ΔG กับการบอก**ทิศทางการเกิดปฏิกิริยา**

- $\Delta G < 0$ ⇨ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง
- $\Delta G = 0$ ⇨ ระบบอยู่ในสมดุล
- $\Delta G > 0$ ⇨ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้ (ปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดขึ้นได้เอง)

94

เงื่อนไขต่างๆของ ΔG

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

เครื่องหมายของ ΔH และ ΔS มีผลต่อเครื่องหมายของ ΔG

ΔH	ΔS	ΔG = ΔH - TΔS	ลักษณะการเปลี่ยนแปลง
–	+	–	เกิดขึ้นได้เอง
–	–	T ต่ำ → –	เกิด ΔH>TΔS
		T สูง → +	ไม่เกิด ΔH<TΔS
+	+	T ต่ำ → +	ไม่เกิด ΔH>TΔS
		T สูง → –	เกิด ΔH<TΔS
+	–	+	ไม่เกิด

95

ปฏิกิริยา $CaO(s) + SO_3(g) \rightarrow CaSO_4(s)$ ที่ 20 K

- ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเองที่ 2300 K หรือไม่ ถ้าไม่ จะเกิดได้ด้วยเงื่อนไขใด

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_f(CaSO_4) - \Delta H^\circ_f(CaO) - \Delta H^\circ_f(SO_3) \\ &= -1432.7 + 635.5 + 395.7 = -401.5 kJ \\ \Delta S^\circ &= S^\circ(CaSO_4) - S^\circ(CaO) - S^\circ(SO_3) \\ &= 106.7 - 39.7 - 256.6 = -189.6 \tfrac{J}{K} \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -4.015\times10^5\ J - \left[(2200K)\times\left(-189.6\tfrac{J}{K}\right)\right] = 1.562\times10^4\ J\end{aligned}$$

- $\Delta G > 0$ ดังนั้นปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเองไม่ได้ที่อุณหภูมิ 2300 K

96

- ปฏิกิริยาเกิดเองได้เมื่อ $\Delta G < 0$
- ค่า ΔG ขึ้นกับอุณหภูมิ (ค่า ΔH และ ΔS อาจประมาณให้เป็นค่าคงที่ได้) ดังนั้นเราต้องหาค่า T ที่ทำให้ ΔG น้อยกว่าศูนย์

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$$
$$\Delta G^\circ = -4.015\times10^5\ \text{J} - \left[(T)\times\left(-189.6\tfrac{\text{J}}{\text{K}}\right)\right] < 0$$
$$T < \frac{4.015\times10^5\ \text{J}}{189.6\frac{\text{J}}{\text{K}}} = 2.118\times10^3\ \text{K}$$

- ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2118 K ค่า ΔG จะน้อยกว่าศูนย์ ปฏิกิริยาจึงเกิดเองได้

97