

บทที่ 2

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

2.1 บทนำ

อุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) เป็นแขนงหนึ่งของวิชาวิทยาศาสตร์ ที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน ความร้อน ที่เปลี่ยนแปลงจากพลังงานความร้อน เป็นพลังงานรูปแบบอื่นๆ ดังนั้นอุณหพลศาสตร์ทางเคมีจึงศึกษาเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติต่างๆของระบบ เช่น ความร้อน (Heat) งาน (Work) และรูปแบบอื่นๆของพลังงานในปฏิกิริยาเคมีที่สภาวะสมดุล

เมื่ออุณหภูมิจึงของสารเปลี่ยนแปลง อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหรือทางเคมี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานดังกล่าวจะทำให้พลังงานเปลี่ยนแปลงไป การติดตามการเปลี่ยนแปลงพลังงานสามารถใช้ทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้ และวิธีการทำนายทิศทางของปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยใช้กฎของอุณหพลศาสตร์ ซึ่งจะกล่าวดังรายละเอียดต่อไปเราสามารถแบ่งการศึกษาอุณหพลศาสตร์ทางเคมีออกเป็น 2 ประเภทได้แก่

1) เทอร์โมไดนามิกส์คลาสสิก (Classical thermodynamic) เป็นการศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพต่างๆของสารระดับมหภาค (Macroscopic system) ใช้ศึกษาสิ่งที่วัดและสังเกตได้ สมบัติที่วัดได้เป็นค่าเฉลี่ยของทั้งระบบ เช่น ความดัน ปริมาตร อุณหภูมิของระบบ จะไม่ศึกษาในระดับอะตอมหรือโมเลกุล ไม่ต้องคำนึงถึงทฤษฎีอะตอม

2) เทอร์โมไดนามิกส์สถิติ (Statistical thermodynamics) เป็นการศึกษาสมบัติต่างๆ ในระบบจุลภาค (Microscopic system) คือในระดับอะตอมหรือโมเลกุล จึงต้องคำนึงถึงทฤษฎีอะตอมหรือโมเลกุล

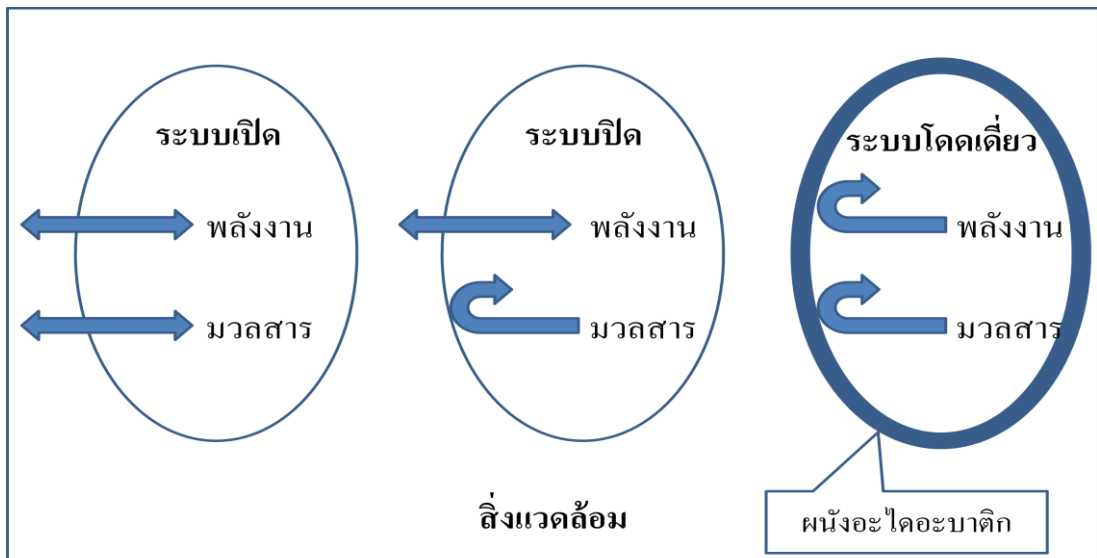
2.2 ระบบ และสิ่งแวดล้อม (System and Surrounding)

ระบบ หมายถึง บริเวณหนึ่งของจักรวาลที่สนใจจะศึกษาโดยตรง ซึ่งบริเวณที่สนใจศึกษานี้จะแยกออกจากบริเวณอื่นๆในจักรวาลด้วยขอบเขตที่แน่นอน ขอบเขตนี้อาจจะมีจริง หรือสมมติขึ้นก็ได้ หรืออาจกล่าวได้ว่า ระบบ คือ ส่วนใดส่วนหนึ่งที่เรานำมาพิจารณาศึกษาโดยมีขอบเขตที่แน่นอน สำหรับบริเวณที่เหลือที่เราไม่ได้สนใจศึกษา หรือบริเวณที่ไม่รวมอยู่ในระบบ เรียกว่าสิ่งแวดล้อม ระบบแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ (ทบทวมหาวิทยาลัย, 2538)

1) ระบบเปิด (Open system) เป็นระบบที่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงาน และมวลสารกับสิ่งแวดล้อม เช่น การต้มน้ำในภาชนะที่ไม่มีฝาปิด ในกรณีนี้ ระบบ คือ ภาชนะที่ใช้ต้มน้ำ และน้ำในภาชนะเท่านั้น ซึ่งสามารถถ่ายเททั้งพลังงานและมวลสารกับสิ่งแวดล้อม ส่วนสิ่งอื่นๆ เช่น ความร้อน อากาศ เตาไฟ หรืออื่นๆ ที่อยู่รอบๆภาชนะ คือ สิ่งแวดล้อมทั้งหมด

2) ระบบปิด (Closed system) เป็นระบบที่มีการแลกเปลี่ยนพลังงาน แต่ไม่มีการแลกเปลี่ยนมวลสารกับสิ่งแวดล้อม พลังงานดังกล่าว อาจจะเป็นความร้อนหรืองานต่างๆ แต่ในบางกรณีที่มีมวลสารมีการเปลี่ยนแปลง อาจเกิดมาจากปฏิกิริยาเคมี ตัวอย่างระบบปิด เช่น การต้มน้ำในภาชนะที่มีฝาปิด ระบบไม่มีการถ่ายเทมวลสาร แต่สามารถถ่ายเทพลังงาน เช่นพลังงานความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อมได้

3) ระบบโดดเดี่ยว (Isolated system) เป็นระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและมวลสารกับสิ่งแวดล้อม เช่น ภาชนะของระบบปิดที่มีฉนวนหุ้มผนังโดยรอบ ซึ่งผนังภาชนะที่มีฉนวนหุ้มนี้เรียกว่า ฉนวนอะไดอะบาติก (Adiabatic wall)



รูปที่ 2.1 แสดงระบบ 3 ชนิด

2.3 สภาวะ และฟังก์ชันสภาวะ (State and state function)

สภาวะ คือ สภาวะของระบบ ซึ่งในทางอุณหพลศาสตร์ จะหมายถึงสภาวะสมดุล ที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา สภาวะนี้จะระบุได้ด้วยตัวแปร เช่น ความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร เป็นต้น ซึ่งตัวแปรเหล่านี้ จะเป็นปริมาณต่างๆที่ใช้บอกสภาวะของระบบ ถ้าตัวแปรเหล่านี้มีคุณสมบัติในการ

กำหนด หรือระบุตัวแปรอื่นๆที่เหลือได้ จะเรียกว่า ฟังก์ชันสถานะ หรือตัวแปรสถานะ (State variable) ยกตัวอย่างเช่น ในสมการสถานะของแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$ ถ้ามีแก๊สอุดมคติ 1 โมล ถ้าทราบ ความดัน และปริมาตร จะทำให้สามารถระบุสถานะของระบบได้ เพราะจากสมการสถานะนี้จะทำให้สามารถระบุค่า อุณหภูมิได้ ฟังก์ชันสถานะจะไม่ขึ้นกับวิธีการเปลี่ยนแปลงของระบบแต่จะขึ้นกับสถานะตั้งต้น (Initial state) และสถานะสุดท้าย (Final state) เท่านั้น ตัวอย่างของฟังก์ชันสถานะ คือ ปริมาตร อุณหภูมิ ความดัน จำนวนโมล พลังงานภายใน เอนทัลปี เอนโทรปี และ พลังงานอิสระ (วิโรจน์, 2540)

ตัวแปรสถานะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

- 1) ตัวแปรอินเทนซีฟ (Intensive variable) คือ ตัวแปรหรือสมบัติที่ไม่ขึ้นกับขนาดของระบบ เช่น ความดัน ความหนาแน่น, คำนีหักเห เป็นต้น
- 2) ตัวแปรเอกซ์เทนซีฟ (Extensive variable) คือ ตัวแปรหรือสมบัติที่ขึ้นกับขนาด(มวล) ของระบบ เช่น มวล, ปริมาตร, พลังงาน เป็นต้น

2.4 งานและความร้อน (Work and Heat)

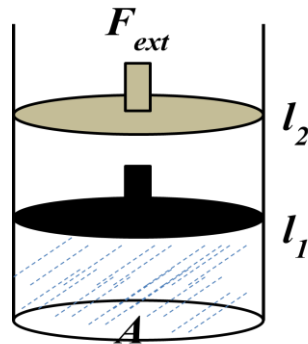
2.4.1 งาน เป็นรูปแบบหนึ่งของพลังงาน มีหน่วยเดียวกับพลังงาน นิยามของงานในทางกลศาสตร์ คือ

งาน = (แรงที่กระทำต่อวัตถุ) x (ระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่ไปตามแนวแรง)

$$W = F \times l \quad (2.1)$$

เมื่อ F คือ แรงที่กระทำต่อวัตถุ และ l คือ ระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่

จากสมการ 2.1 จะเห็นว่างานในทางกลศาสตร์จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อมีแรงมากระทำต่อวัตถุจนเกิดการเคลื่อนที่ ถ้ามีแรงมากระทำ แต่ไม่มีการเคลื่อนที่ ก็ไม่มีงานเกิดขึ้น แต่งานในทางอุณหพลศาสตร์จะสนใจถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบภายใต้อิทธิพลของความดันภายนอก (External pressure) ซึ่งจะถือว่าเป็นงานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ ทำให้ระบบมีปริมาตรเล็กลงงานจะมีค่าเป็นบวก (+W) และงานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้ระบบมีปริมาตรเพิ่มขึ้น งานจะมีค่าเป็นลบ (-W) ยกตัวอย่างเช่นงานที่เกิดจากการขยายตัวของแก๊ส ดังรูป



รูปที่ 2.2 การขยายตัวของแก๊สในกระบอกสูบ

จากรูปที่ 2.2 กระบอกสูบบรรจุแก๊สชนิดหนึ่ง และแก๊สภายในกระบอกสูบเกิดการขยายตัวจากระยะ l_1 เป็นระยะ l_2 จะได้

$$W = -F_{\text{ext}} \times (l_2 - l_1)$$

เมื่อ A คือพื้นที่หน้าตัดของกระบอกสูบ ดังนั้น

$$W = -\frac{F_{\text{ext}}}{A} \times (Al_2 - Al_1)$$

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

$$W = -P_{\text{ext}} \Delta V \quad (2.2)$$

เมื่อ P_{ext} คือ ความดันภายนอก V_1 และ V_2 คือ ปริมาตรของแก๊สภายในกระบอกสูบก่อนและหลังการเปลี่ยนแปลง ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 2.1 จงคำนวณงานที่เกี่ยวข้องเมื่อน้ำแข็ง 1 กรัม ละลายหมดที่อุณหภูมิ 0°C และความดัน

1 บรรยากาศ

กำหนดให้ ความหนาแน่นของน้ำแข็งและน้ำที่ 0°C มีค่าเท่ากับ 0.91 และ 1.0 g/cm^3

ตามลำดับ

วิธีทำ

น้ำแข็ง 1 กรัม $\xrightarrow{0^\circ\text{C}}$ น้ำ 1 กรัม

$$\text{ปริมาตรของน้ำแข็ง} = \frac{1\text{g}}{0.91\text{g/cm}^3} = 1.1\text{cm}^3$$

$$\text{ปริมาตรของน้ำ} = \frac{1\text{g}}{1.0\text{g/cm}^3} = 1\text{cm}^3$$

จากสมการที่ 2.2

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

แทนค่า

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

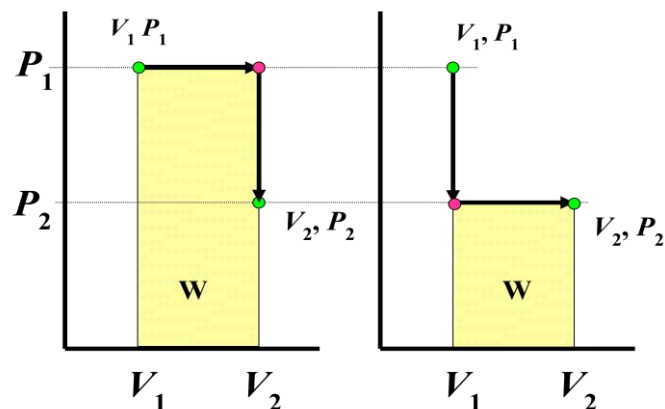
$$= 0.1\text{cm}^3\text{ atm}$$

$$= 0.0001\text{ L atm}$$

$$= 0.0001\text{ L atm} \times 101.3\text{ J/L atm} = 0.01013\text{ J} \quad \text{ตอบ}$$

จากตัวอย่างที่ 2.1 งานมีค่าเป็นบวก แสดงว่าเป็นงานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ ทำให้ระบบมีปริมาตรลดลง

งานไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ กล่าวคือ ถ้าสมมติให้ระบบที่ประกอบด้วยแก๊สในกระบอกสูบจากข้างต้นเปลี่ยนสถานะด้วยการขยายตัวจากสถานะ 1 ไปเป็นสถานะ 2 ณ อุณหภูมิคงที่ อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ดังรูป (Castellan, 1971)



ก.

ข.

รูปที่ 2.3 วิธีการเปลี่ยนแปลงสถานะกับงานที่เกิดขึ้น

พิจารณารูป 2.3 ก. เกิดการเปลี่ยนแปลง 2 ขั้นตอน คือ

- ขั้นแรก เปลี่ยนปริมาตรจาก V_1 เป็น V_2 ความดัน P_1

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

- ขั้นที่สอง เปลี่ยนความดันจาก P_1 เป็น P_2 ปริมาตรคงที่

$$W_2 = 0$$

\therefore งานที่เกิดขึ้นในกรณีนี้ คือ $W_1 + W_2 = -P_1\Delta V + 0 = -P_1\Delta V$

พิจารณารูป 2.3 ข. เกิดการเปลี่ยนแปลง 2 ขั้นตอน คือ

- ขั้นแรก เปลี่ยนความดันจาก P_1 เป็น P_2 ปริมาตรคงที่

$$W'_1 = 0$$

- ขั้นที่สอง เปลี่ยนปริมาตรจาก V_1 เป็น V_2 ความดัน P_2

$$W'_2 = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2\Delta V$$

\therefore งานที่เกิดขึ้นในกรณีนี้ คือ $W'_1 + W'_2 = 0 + (-P_2\Delta V) = -P_2\Delta V$

จากทั้ง 2 กรณี จะเห็นว่างานที่เกิดขึ้นมีค่าไม่เท่ากัน ดังนั้น งาน ไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ

2.5 ความร้อน (Heat)

ความร้อน (ในทางอุณหพลศาสตร์) คือ พลังงานที่ถ่ายเทข้ามขอบเขตของระบบสู่สิ่งแวดล้อม ที่มีอุณหภูมิต่างไปจากของระบบ เมื่อนำสาร 2 ชนิดที่มีอุณหภูมิต่างกันมาแตะกัน จะเกิดการถ่ายเทพลังงานระหว่างสารทั้ง 2 ชนิดนี้ เรียกว่า ความร้อน (q) การถ่ายเทพลังงานนี้คือกฎข้อศูนย์ของอุณหพลศาสตร์ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงการถ่ายเทความร้อนของสาร 2 ชนิด โดยที่สาร A มีอุณหภูมิสูงกว่าสาร B
(ที่มา: ทบวงมหาวิทยาลัย, 2541)

จากรูปที่ 2.4 จะเห็นว่า สารที่มีอุณหภูมิสูงจะถ่ายเทความร้อนให้สารที่มีอุณหภูมิต่ำ จนกระทั่งสารทั้ง 2 ชนิดมีอุณหภูมิเท่ากัน หรือสมดุล(T_f) ดังนั้น $T_A > T_f > T_B$ ซึ่งการหาปริมาณความร้อนสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$q = ms\Delta T \quad (2.3)$$

จากสมการ 2.3 ความร้อนจะขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เมื่อพิจารณาสาร A จะพบว่าระบบ จะสูญเสียความร้อน (Exothermic change) เนื่องจากอุณหภูมิที่สมดุลมีค่าน้อยกว่าอุณหภูมิของสาร A และ เมื่อพิจารณาสาร B พบว่า ระบบได้รับความร้อน (Endothermic change)

2.6 กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

ในปี ค.ศ. 1798 Count Rumford ผู้ดูแลการเจาะลำกล้องปืนใหญ่ สังเกตเห็นว่าขณะที่เจาะลำกล้องปืนนั้นมีความร้อนเกิดขึ้นมากมายจนกระทั่งทำให้น้ำเดือดได้ และได้ให้เหตุผลว่า งาน(การเจาะหรือพลังงานกล) ได้เปลี่ยนรูปไปเป็นพลังงานความร้อน และความร้อนนี้เกิดขึ้นได้เรื่อยๆ ต่อมาในปี ค.ศ. 1890 Julius Mayer แพทย์ชาวเยอรมัน พบว่าเลือดของลูกเรือเมื่ออยู่ที่ชวา มีสีแดงกว่าเมื่ออยู่ที่เยอรมัน ทำให้เขาได้เสนอความคิดว่า ความร้อนจากการเผาไหม้ของอาหารใช้ในการรักษาอุณหภูมิของร่างกาย และใช้เป็นพลังงานให้ร่างกายทำงานได้ ในช่วงเวลาเดียวกัน จูล นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ ได้ทำการศึกษาเรื่องของความร้อนเช่นเดียวกัน โดยจูลพบว่า การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ด้วยการให้ความร้อนแก่สารชนิดใดชนิดหนึ่ง อาจเกิดขึ้นได้ด้วยการทำงานเชิงกลต่อสารนั้น โดยไม่มีการถ่ายเทความร้อน ซึ่งเขาคำนวณไว้ว่า ความร้อน 1 แคลอรี มี 4.184 จูลเทียบเป็นงานได้ 0.424 kg m ต่อมาในปี ค.ศ. 1847 เฮล์มโฮลต์ซ (Heemann Von Helmholtz) แพทย์และนักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ค้นพบผลงานเกี่ยวกับหลักการคงตัวของพลังงาน และต่อมาเคลาเซียส ได้ตั้งกฎข้อที่ 1 ของอุณหพลศาสตร์ขึ้น ดังต่อไปนี้ (Atkins, 1998)

กฎข้อที่ 1 ของอุณหพลศาสตร์ เป็นกฎที่ว่าด้วยการอนุรักษ์พลังงาน กล่าวไว้ว่า “พลังงานอาจเปลี่ยนรูปได้ แต่จะไม่สูญหาย หรือเกิดขึ้นใหม่ได้”

พิจารณาในระบบปิด การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในจะขึ้นกับความร้อนที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมและงานที่เกิดขึ้นเท่านั้น

$$\Delta U = q + w \quad (2.4)$$

ค่า ΔU เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในที่ขึ้นกับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายเท่านั้น ดังนั้นสูตรสำหรับการเปลี่ยนแปลงเชิงอนุพันธ์ (differential change) จะได้ว่า

$$dU = Dq + Dw \quad (2.5)$$

2.6.1 พลังงานภายใน (Internal energy; U)

พลังงานภายในของสารใดๆ คือ ผลรวมของพลังงานจลน์ อันเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ การสั่น การหมุนของโมเลกุล การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โปรตอน นิวตรอน และรวมถึงพลังงานศักย์อันเนื่องมาจาก แรงกระทำระหว่างโมเลกุล และระหว่างอนุภาคต่างในโมเลกุล สำหรับแก๊สอุดมคติ 1 โมล จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$U = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT \quad (2.6)$$

พลังงานภายใน ไม่สามารถหาได้โดยตรง โดยจะหาได้จากการทดลอง คือ หาได้จาก การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน จากสถานะแรก และ สถานะสุดท้าย เช่น ถ้าระบบเปลี่ยนพลังงานภายในจาก U_1 เป็น U_2 ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในคือ $\Delta U = U_2 - U_1$ และพลังงานภายในจะไม่ขึ้นกับวิธีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้น พลังงานภายในเป็นฟังก์ชันสถานะ

จากสมการที่ 2.2 และ 2.5 สำหรับระบบที่ประกอบด้วยแก๊สอุดมคติ จะได้

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV \quad (2.7)$$

การหาค่าพลังงานภายใน สำหรับกระบวนการต่างๆ

1) กระบวนการไอโซคอริก (Isochoric process)

เป็นกระบวนการที่ปริมาตรคงที่ ไม่มีงานเกิดขึ้น ($W = 0$)

จาก
$$\Delta U = q + w = q_v \quad (2.8)$$

$$= n C_v dT \quad (\text{สำหรับแก๊ส } n \text{ โมล}) \quad (2.9)$$

2) กระบวนการไอโซเทอร์มอล (Isothermal process)

เป็นกระบวนการที่อุณหภูมิคงที่

เมื่ออุณหภูมิคงที่ $dU = dH = 0$

จากกฎข้อที่ 1 ของ Thermodynamic

$$dU = Dq + Dw$$

$$Dq = -Dw$$

ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับได้

$$Dq = -Dw = \frac{nRT}{V} dV$$

$$q = -w = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

หรือ

$$q = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.10)$$

3) กระบวนการไอโซบาริก (Isobaric process)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของระบบ ที่มีความดันคงที่ ดังนั้น

$$dU = Dq + Dw$$

4) กระบวนการอะไดอะบาติก (Adiabatic process)

กระบวนการนี้ ความร้อนไม่สูญเสียจากระบบหรือ ระบบไม่ได้รับความร้อนเพิ่ม นั่นคือ

$q = 0$ ดังนั้น

$$\Delta U = w$$

สำหรับกระบวนการอะไดอะบาติกผันกลับได้ที่ประกอบด้วยแก๊สสมบูรณ์แบบ

(Reversible adiabatic expansion of an ideal gas)

$$dU = -PdV \quad (2.11)$$

สำหรับกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ และมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร จะได้

$$dU = -P_{\text{ext}} dV \quad (2.12)$$

2.7 เอนทาลปี (Enthalpy; H)

กระบวนการหรือปฏิกิริยาเคมีที่ศึกษาส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันคงที่มากกว่า ปริมาตรคงที่ จึงทำให้เกิดฟังก์ชันใหม่เกิดขึ้น คือ เอนทาลปี (H) ซึ่งมีนิยามตามสมการต่อไปนี้

$$H = U + PV \quad (2.13)$$

จากสมการ 2.13 จะเห็นว่า U, P และ V เป็นฟังก์ชันสถานะ ดังนั้น H จึงเป็นฟังก์ชันสถานะ เช่นกัน การหาการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี จะได้

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (2.14)$$

- สำหรับกระบวนการไอโซบาริก

จากกฎข้อที่ 1 ของอุณหพลศาสตร์ จะได้

$$\Delta U = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

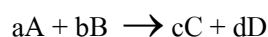
$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (2.15)$$

จากสมการ 2.13 จะได้ว่า $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.16)$

จากสมการ 2.16 สามารถกล่าวได้ว่า การเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปีจะเท่ากับปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นเมื่อระบบมีความดันคงที่ และในทำนองเดียวกับพลังงานภายใน เราไม่สามารถหาค่าเอนทาลปีโดยตรงได้ แต่จะหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีได้

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (2.17)$$

เมื่อก้าวถึงเอนทาลปีของปฏิกิริยาต่างๆ เช่น



เราสามารถหาค่าเอนทาลปีของปฏิกิริยาได้คือ

$$\Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$

สามารถเขียนความสัมพันธ์ต่างๆ ได้ดังนี้

$$\Delta H = \sum H_{\text{product}} - \sum H_{\text{reactant}} \quad (2.18)$$

เมื่อ $\sum H_{\text{product}}$ และ $\sum H_{\text{reactant}}$ คือ ผลรวมของค่าเอนทาลปีของสารผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้น ตามลำดับ

ค่าเอนทาลปีของปฏิกิริยาสามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาคูดหรือคายความร้อน กล่าวคือ ถ้า $\Delta H > 0$ จะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และถ้า $\Delta H < 0$ จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีจะเกี่ยวข้องกับปริมาณสารสัมพันธ์ ดังนั้นในการคำนวณทางด้านอุณหพลศาสตร์การดุลสมการจะมีความสำคัญมาก และในการเขียนสมการเคมีต้องระบุสถานะของสารด้วย (Ball, 1962)

ตัวอย่างที่ 2.2 ในการทำให้น้ำแข็ง 1 โมล ที่อุณหภูมิ 0°C หลอมเหลวที่อุณหภูมิคงที่ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ต้องให้ความร้อนแก่ระบบ 1,440 cal ถ้าปริมาตรต่อโมลของน้ำแข็ง และน้ำ มีค่าเท่ากับ 0.0196 และ 0.0180 L ตามลำดับ จงคำนวณหา ΔH และ ΔU

วิธีทำ ที่ความดันคงที่ จะใช้สมการ 2.16

$$\begin{aligned} \Delta H &= q_p \\ &= 1,440 \text{ cal/mol} \\ &= (1,440 \text{ cal/mol})(4.184 \text{ J/cal}) \\ &= 6,025 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

จากสมการ 2.17

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

\therefore

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

แทนค่า

$$\begin{aligned} \Delta U &= 6,025 \text{ J/mol} - ((1 \text{ atm})(0.0180 - 0.0196 \text{ L/mol})) \\ &= 6,025 \text{ J/mol} - (0.0016 \text{ L atm/mol})(101.3 \text{ J/L atm}) \\ &= 6,025 \text{ J/mol} - (-0.162 \text{ J/mol}) \\ &= 6,025.162 \text{ J/mol} \\ &= 6.03 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

ตอบ

2.8 ความจุความร้อน (Heat capacity, C)

ความร้อนจำเพาะ (specific heat) เป็นปริมาณความร้อนที่ต้องใช้เพื่อทำให้สารใดก็ตาม ปริมาณ 1 กรัม มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส ถ้าต้องการทำให้สาร 1 โมล มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา ปริมาณความร้อนที่ใช้เรียกว่า ความจุความร้อนต่อโมล หรือเรียกสั้นๆว่า ความจุความร้อน ค่าความจุความร้อนจะขึ้นกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป เขียนเป็นสมการได้ว่า

$$C = \frac{Dq}{dT} \quad \text{หรือ} \quad q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

ถ้าความจุความร้อนมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนจาก T_1 เป็น T_2 จะได้ดังนี้

$$q = C(T_2 - T_1) = C\Delta T \quad (2.19)$$

ความจุความร้อนมี 2 ชนิด คือ ความจุความร้อนที่มีปริมาตรคงที่ และที่ความดันคงที่

1) ความจุความร้อนที่มีปริมาตรคงที่ แทนด้วย C_v

ก. ถ้าค่าความจุความร้อนมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (2.20)$$

ข. ถ้าในช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงค่า C_v ไม่คงที่

$$dU = n C_v dT \quad (\text{สำหรับสาร } n \text{ โมล}) \quad (2.21)$$

จากทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส สำหรับแก๊สที่โมเลกุลประกอบด้วย 1 อะตอม จะได้พลังงานจลน์ในการเคลื่อนที่ของแก๊ส 1 โมลเป็น

$$C_v = 3/2 R \quad (2.22)$$

2) ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ แทนด้วย C_p

ก. ถ้า C_p มีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (2.23)$$

ข. ถ้า C_p มีค่าไม่คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง

$$q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.24)$$

$$dH = n C_p dT \quad (\text{สำหรับสาร } n \text{ โมล}) \quad (2.25)$$

ก. ความสัมพันธ์ระหว่าง C_p และ C_v

$$C_p = C_v + R \quad (2.26)$$

และ

$$C_p = C_v + nR \quad (\text{สำหรับสาร } n \text{ โมล}) \quad (2.27)$$

จากกฎข้อที่ 1 จะได้ว่า

$$dU = Dw = -PdV$$

$$nC_v dT = -PdV \quad (dU = nC_v dT)$$

$$nC_v dT + PdV = 0$$

สำหรับแก๊สอุดมคติ

$$P = \frac{nRT}{V}$$

จะได้

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.28)$$

หรือ

$$C_v \log \frac{T_2}{T_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1} \quad (2.29)$$

ตัวอย่างที่ 2.3 แก๊สอาร์กอน 1 โมล ขยายตัวแบบผันกลับได้ และเป็น adiabatic process จากปริมาตร 22.4 L ที่ 25°C เป็น 44.8 L จงคำนวณหา อุณหภูมิสุดท้าย สมมติว่า แก๊สมีพฤติกรรมเป็นแก๊สอุดมคติ ($C_p = 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ที่ 25°C)

วิธีทำ จากสมการที่ 2.26

$$C_p = C_v + R$$

จะได้

$$C_v = 20.79 - 8.314 = 12.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

จากสมการ 2.29

$$C_v \log \frac{T_2}{T_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$12.48 \log \frac{T_2}{298} = -8.314 \log \frac{44.8}{22.4}$$

$$\log \frac{T_2}{298} = - \frac{8.314}{12.48} \log 2$$

$$\log T_2 = 2.273$$

$$\therefore T_2 = 187.8 \text{ K}$$

ดังนั้น อุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 187.8 K หรือ -85.2°C

ตอบ

ตัวอย่างที่ 2.4 จงคำนวณอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในกรณีการถูกอัดตัวแบบ adiabatic ของแก๊สฮีเลียม 1 โมล จากปริมาตร 44.8 L ที่ 0°C เป็น 22.4 L กำหนดให้ C_v ของฮีเลียมคงที่ และมีค่า 12.48 J mol⁻¹ K⁻¹

วิธีทำ จากสมการ 2.29

$$C_v \log \frac{T_2}{T_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$$

แทนค่า $12.48 \log \frac{T_2}{273.1} = -8.314 \log \frac{22.4}{44.8}$

$$\log \frac{T_2}{273.1} = - \frac{8.314}{12.48} \log 0.5$$

$$\log T_2 = 2.637$$

$$\therefore T_2 = 433.3 \text{ K}$$

โจทย์ถามหาอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น $\Delta T = T_2 - T_1 = 433.3 - 273.1 = 160.2 \text{ K}$

ตอบ

ตัวอย่างที่ 2.5 จงคำนวณ W, q, DU สำหรับการเปลี่ยนสถานะของน้ำจากของเหลวเป็นไอน้ำ เมื่อน้ำ 1 โมล เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะที่ 100 °C ความดันบรรยากาศ เมื่อ สมมติให้ไอน้ำมีพฤติกรรมแบบ ideal gas

กำหนดให้ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ 100 °C = 0.9583 g.cm⁻³

$$\text{ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ} = 40.63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

วิธีทำ - หา W จาก $W = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1)$

V_1 คือ ปริมาตรของน้ำ 1 โมล ที่ 100 °C

$$V_1 = 18 \text{ g} / 0.9583 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-3} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

V_2 คือ ปริมาณของไอน้ำ 1 โมล ที่ 100 °C

$$\text{จาก } PV = nRT$$

$$\begin{aligned}
 V &= nRT/P \\
 &= (1 \text{ mol}) (0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (373.15 \text{ K}) / 1 \text{ atm} \\
 &= 30.6 \text{ dm}^3 = 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \\
 W &= - (1 \text{ atm}) (3.06 \times 10^{-2} - 1.88 \times 10^{-5}) \text{ m}^3 \\
 &= - (101325 \text{ Nm}^{-2}) (3.06 \times 10^{-2}) \text{ m}^3 = - 3.1 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

- การหาค่า q และ dU

$$\text{เมื่ออุณหภูมิคงที่} \quad dU = dH = 0$$

จากกฎข้อที่ 1 ของ Thermodynamic

$$dU = q + W$$

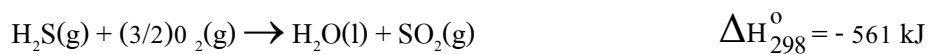
$$\therefore q = -W$$

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad q &= -(-3.1 \text{ kJ}) \\
 &= 3.1 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

จากโจทย์ $dU = 0$ $W = -3.1 \text{ kJ}$ และ $q = 3.1 \text{ kJ}$ **ตอบ**

2.9 อุณหเคมี (Thermochemistry)

โดยทั่วไปแล้ว ค่าความร้อน และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี จะนิยมใช้เป็นค่ามาตรฐาน เพื่อความสะดวกในการอ้างอิงและการคำนวณ ในทางอุณหพลศาสตร์กำหนดไว้ว่า สถานะมาตรฐานคือสถานะที่มีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิเท่าใดก็ได้ แต่นิยมใช้อุณหภูมิห้องเป็น 25°C หรือ 297 K ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีภายใต้สถานะนี้เราจะเรียก การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน ใช้สัญลักษณ์เป็น ΔH_{298}° หรือ ΔH° ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา



หมายความว่า เมื่อแก๊ส H_2S 1 โมล ทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน กลายเป็น น้ำ และแก๊ส SO_2 โดยสารทั้งหมดอยู่ภายใต้สถานะมาตรฐาน ความร้อนจะถูกคายออกสู่สิ่งแวดล้อม 561 kJ เรียกสมการนี้ว่า สมการอุณหเคมี (Thermochemistry equation)

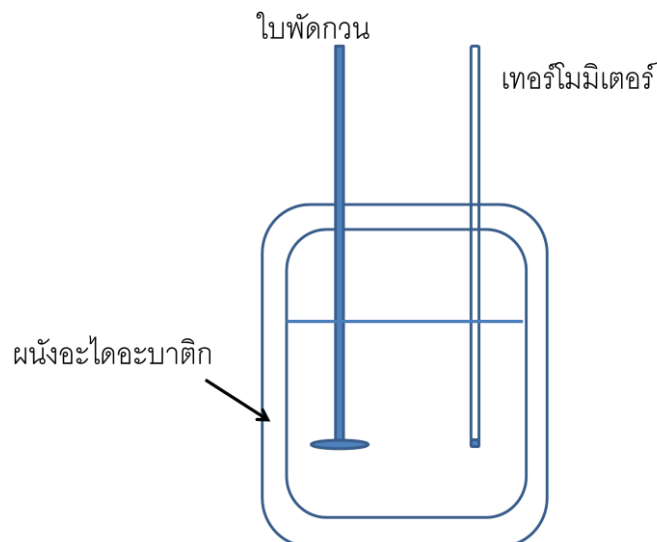
2.10 การหาค่าความร้อนในปฏิกิริยา

ปริมาณความร้อนในปฏิกิริยาหนึ่ง อาจหาได้โดยวิธีแคลอริเมตรี (Calorimetry) คือ ให้ปฏิกิริยาเกิดใน แคลอริมิเตอร์ (Calorimeter) แล้วทำการวัดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แล้วคำนวณหาค่าความร้อนต่อไป แคลอริมิเตอร์ที่สำคัญสำหรับอุณหพลศาสตร์ มี 2 ชนิด คือ อะไดอะบาติกแคลอริมิเตอร์ (Adiabatic calorimeter) และ บอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter)

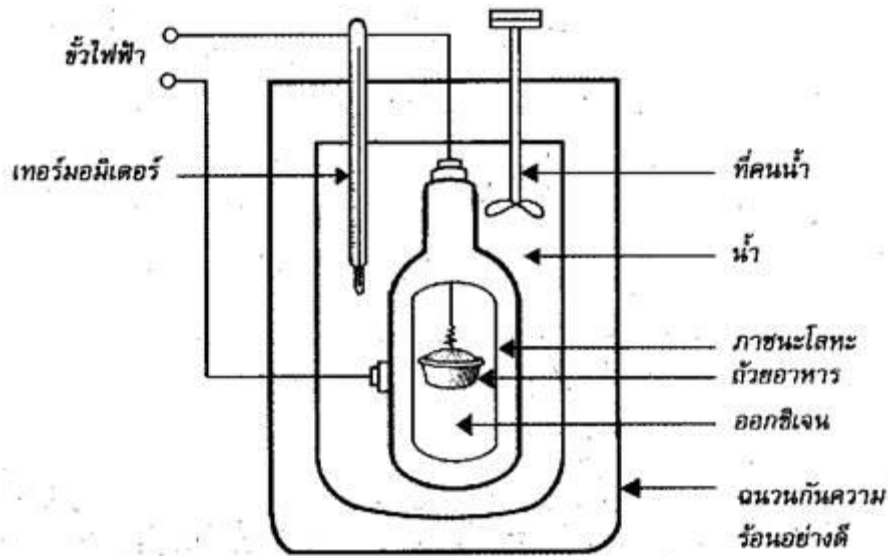
อะไดอะบาติกแคลอริมิเตอร์ จะประกอบด้วยภาชนะที่มีฉนวนหุ้มให้เป็นภาชนะในระบบโดดเดี่ยว ภายในเป็นภาชนะสำหรับใส่สารที่จะเข้าทำปฏิกิริยากัน โดยจะไม่มี การถ่ายเทพลังงาน และมวลสารระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมเลย มีเครื่องมือสำหรับวัดอุณหภูมิของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เครื่องวัด ดังแสดงในรูปที่ 2.5 สำหรับบอมบ์แคลอริมิเตอร์ จะมีลักษณะคล้ายกับอะไดอะบาติกแคลอริมิเตอร์ มีภาชนะใส่สารเรียกว่า บอมบ์ แต่ภายนอกภาชนะจะถูกล้อมรอบด้วยน้ำที่บรรจุอยู่ในภาชนะหุ้มฉนวนอีกชั้นหนึ่ง เมื่อเกิดปฏิกิริยาในบอมบ์ ความร้อนจะถูกถ่ายเทให้แก่ น้ำ ทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงแสดงในรูปที่ 2.6 จากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้สามารถหาค่าความร้อนได้จากสมการที่ 2.3

$$q = ms\Delta T \quad (2.3)$$

จากสมการ m คือ มวลของระบบ ค่า q ที่คำนวณได้หมายถึงค่า การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5 อะไดอะบาติกแคลอริมิเตอร์



รูปที่ 2.6 บอมบ์แคลอริมิเตอร์
(ที่มา : อรรวรรณ, 2543)

จากที่ได้กล่าวไปข้างต้นแล้วว่า เอนทาลปีเป็นฟังก์ชันสถานะ และในทางปฏิบัติเราไม่สามารถหาค่าเอนทาลปีโดยตรงได้ ดังนั้นจึงต้องหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีแทน ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีกับความร้อนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา สามารถสรุปได้ว่า ในกรณีที่มีความดันคงที่ ความร้อนของปฏิกิริยาจะเป็นฟังก์ชันสถานะ (ความร้อนไม่ใช่ฟังก์ชันสถานะ) ดังนั้นการหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีสำหรับปฏิกิริยาที่ไม่สามารถทำการทดลองด้วยแคลอริมิเตอร์ได้ จะสามารถหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ด้วยวิธีอื่นๆ ดังนี้

2.10.1 การใช้กฎของเฮลล์ (Hess' law)

กฎของเฮลล์ กล่าวว่า “การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยารวม จะมีค่าเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น” หลักในการใช้กฎของเฮลล์ มีดังนี้

1) ถ้ากลับทิศทางของปฏิกิริยา ต้องเปลี่ยนเครื่องหมายของ ΔH เช่น ปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแก๊สไฮโดรเจน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



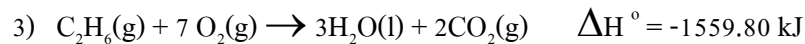
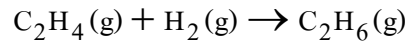
ในขณะที่การสลายตัวของน้ำ เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน



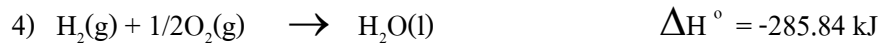
2) ถ้าเพิ่มหรือลดจำนวนโมลของสารในสมการ จะต้องเพิ่มหรือลดค่า ΔH โดยการคูณหรือหาร ด้วยเลขนั้น ๆ ด้วย เช่น



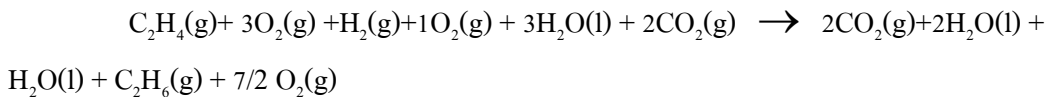
ตัวอย่างที่ 2.6 จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 298 K



วิธีทำ นำสมการ 2 ทหาร 2 จะได้



นำสมการ 1 + 4 - 3 จะได้



$$\Delta\text{H}^\circ = \Delta\text{H}^\circ + \Delta\text{H}^\circ - \Delta\text{H}^\circ$$

$$= -1411.26 - 285.84 - (-1559.8)$$

$$= -137.3 \text{ kJ}$$

ตอบ

2.10.2 พลังงานพันธะ (Bond energy)

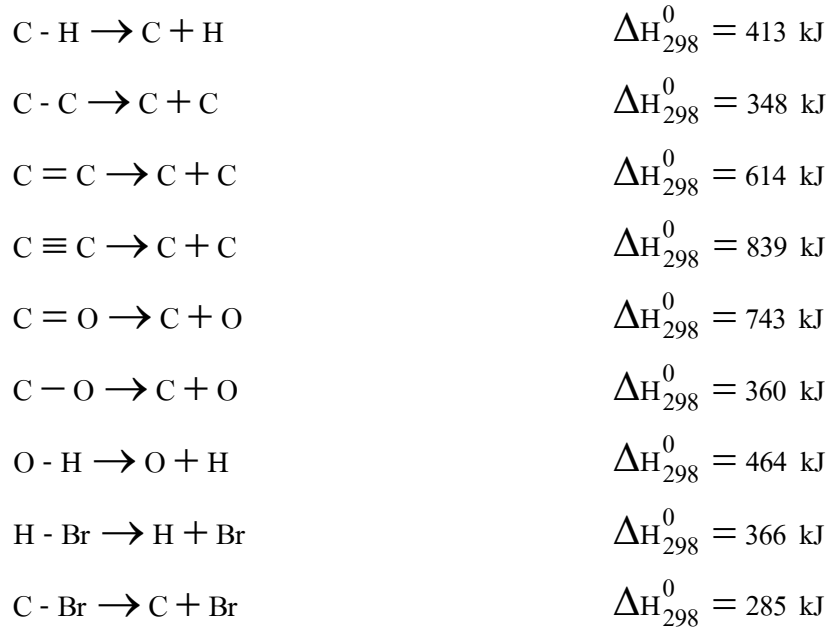
พลังงานพันธะ คือ พลังงานที่ใช้เพื่อเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างอะตอม เพื่อสลายพันธะของโมเลกุล การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีกับพลังงานพันธะ แบ่งออกเป็น 2 แบบคือ

1) เอนทาลปีพันธะสลายตัว (Dissociation bond enthalpy)



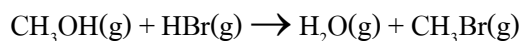
2) เอนทาลปีพันธะเฉลี่ย (Average bond enthalpy)

คือพลังงานพันธะเฉลี่ยที่ใช้ในการทำลายพันธะระหว่างอะตอมใดๆ โดยไม่พิจารณาว่าเป็นโมเลกุลแบบใด เช่น



จะเห็นว่า ยิ่งจำนวนพันธะมากขึ้น ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีก็จะสูงขึ้น และมีค่าเป็น บวก แสดงว่าการสลายพันธะ เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้น การสร้างพันธะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน หลักในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีจากพลังงานพันธะเฉลี่ยคือ

- ทำให้สารตั้งต้น อยู่ในสภาพที่เป็นแก๊สจากนั้นสลายพันธะ ระหว่างโมเลกุลให้เป็นอะตอมเดี่ยว
- ธาตุในสภาพที่เป็นอะตอมหรือแก๊สเข้าสู่สร้างพันธะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ในสถานะที่เป็นไอ

ตัวอย่างที่ 2.7 จงหา ΔH° สำหรับปฏิกิริยา

วิธีทำ - สารตั้งต้น เกิดการสลายพันธะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน เครื่องหมาย + มีการสลายพันธะดังนี้

C-H	3 พันธะ	=	$3(412) = 1,236 \text{ kJ}$
C-O	1 พันธะ	=	360 kJ
O-H	1 พันธะ	=	463 kJ

$$\text{H-Br} \quad 1 \text{ พันธะ} \quad = 366 \text{ kJ}$$

$$\text{รวม } \Delta H^\circ \text{ ของสารตั้งต้น} = 2,425 \text{ kJ}$$

- ผลลัพธ์ที่เกิดการสร้างพันธะ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เครื่องหมาย -

$$\text{การสร้างพันธะ มีดังนี้} \quad \text{C-H} \quad 3 \text{ พันธะ} \quad = -(3(412)) = -1,236 \text{ kJ}$$

$$\text{C-Br} \quad 1 \text{ พันธะ} \quad = -285 \text{ kJ}$$

$$\text{O-H} \quad 2 \text{ พันธะ} \quad = -(2(463)) = -926 \text{ kJ}$$

$$\text{รวม } \Delta H^\circ \text{ ของผลิตภัณฑ์} = -2,447 \text{ kJ}$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta H^\circ \text{ ของปฏิกิริยานี้} = (-2,447) + (2,425) = -22 \text{ kJ}$$

แสดงว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน 22 จูล

ตอบ

2.10.3 เอนทาลปีของการเกิด (Enthalpy of formation)

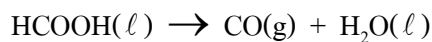
เอนทาลปีของการเกิด ก็คือ พลังงานของการเกิด เขียนแทนด้วย ΔH_f° แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาการเกิดสาร นั้น 1 โมล จากธาตุ หรือสารที่มีอยู่ในสภาวะธรรมชาติที่สภาวะมาตรฐาน ดังแสดงค่าในตารางที่ 2.1

เมื่อทราบค่า ΔH_f° ของสารต่างๆ ก็จะสามารถคำนวณค่า ΔH_f° ของปฏิกิริยาอื่นๆ ได้ ดังนี้

$$\Delta H^\circ = \sum(\Delta H_f^\circ)_{\text{product}} - \sum(\Delta H_f^\circ)_{\text{reactant}} \quad (2.30)$$

เมื่อ $\sum(\Delta H_f^\circ)_{\text{product}}$ และ $\sum(\Delta H_f^\circ)_{\text{reactant}}$ คือ ผลรวมของค่าเอนทาลปีของการเกิดของสารผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้น ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 2.8 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



(ใช้ข้อมูลจากตารางที่ 2.1)

$$\text{วิธีทำ} \quad \text{จากสมการ} \quad \Delta H^\circ = \sum(\Delta H_f^\circ)_{\text{product}} - \sum(\Delta H_f^\circ)_{\text{reactant}}$$

$$= \Delta H_f^\circ(\text{CO}, g) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}, l)$$

$$= -111 + (-285) - (-379)$$

$$= -17 \text{ kJ}$$

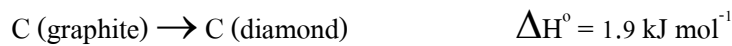
ดังนั้น ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน 17 kJ

ตอบ

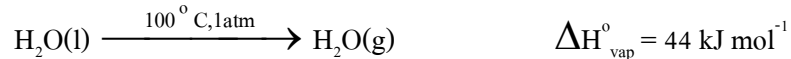
2.10.4 เอนทาลปีของการเปลี่ยนสถานะ

เมื่อสารเกิดการเปลี่ยนสถานะ ในรูปแบบต่างๆค่าความร้อนที่เกี่ยวข้องในแต่ละกระบวนการการเปลี่ยนแปลงจะเป็นค่าความร้อนแฝงของการเปลี่ยนแปลงสถานะจากสถานะหนึ่งไปยังสถานะหนึ่ง ซึ่งแต่ละการเปลี่ยนแปลงก็จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีที่แตกต่างกัน เช่น

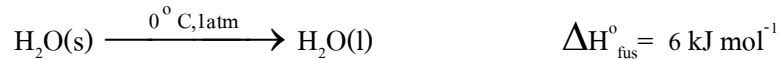
1) ความร้อนแฝงของการเปลี่ยนอัญรูป (Heat of Transformation)



2) ความร้อนของการกลายเป็นไอ (Heat of Vaporization)



3) ความร้อนของการหลอมเหลว (Heat of Fusion)



4) ความร้อนของการระเหิด (Heat of Sublimation)



5) ความร้อนของการละลาย (Heat of Solution)

ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการละลายของสารประกอบของแข็งในตัวทำละลาย หรือ การผสมกันของของเหลว

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าเอนทาลปีของการเกิด ΔH_f^0 ของสารบางชนิด ในหน่วย kJ/mol

สาร	ΔH_f^0	สาร	ΔH_f^0
C _(graphite)	0	Br ₂ (l)	0
C _(diamond)	1.9	Br ₂ (g)	30.9
CO (g)	-110.5	H ₂ O (l)	-285.8
CO ₂ (g)	-393.5	H ₂ O (g)	-241.8
CH ₄ (g)	-74.8	H ₂ O ₂ (l)	-188
C ₂ H ₆ (g)	-85	NH ₃ (g)	-46
NO(g)	90	C ₂ H ₄ (g)	52
NO ₂ (g)	33	C ₃ H ₆ (g)	20
N ₂ O(g)	82	C ₃ H ₈ (g)	-104
CH ₃ OH(l)	-201	HCOOH(l)	-379
C ₂ H ₅ OH(l)	-235	CH ₃ COOH(l)	-435

2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีกับอุณหภูมิ

ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ΔH จะได้ข้อมูลที่สภาวะมาตรฐาน และอุณหภูมิ 298 K เท่านั้น แต่ในกรณีที่ต้องการทราบค่า ΔH ที่อุณหภูมิต่างกัน ต้องทำการศึกษาว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยานั้นๆ ขึ้นกับอุณหภูมิอย่างไร จากสมการ 2.30 จะได้ว่า

$$\Delta H^0 = \sum(\Delta H_f^0)_{\text{product}} - \sum(\Delta H_f^0)_{\text{reactant}}$$

$$\frac{d}{dT}(\Delta H^0) = \frac{d}{dT} \sum(\Delta H_f^0)_{\text{product}} - \frac{d}{dT} \sum(\Delta H_f^0)_{\text{reactant}} \quad (2.31)$$

เนื่องจากเอนทาลปีของการเกิดของสารหนึ่ง คือเอนทาลปีของสารนั้นที่สภาวะมาตรฐาน จากนิยามของความจุความร้อน จะได้

$$\frac{d}{dT}(\Delta H_f^0) = C_p$$

แทนค่าในสมการ 2.31 จะได้

$$\begin{aligned}\frac{d}{dT}(\Delta H^\circ) &= \frac{d}{dT} \sum (C_P^\circ)_{\text{product}} - \frac{d}{dT} \sum (C_P^\circ)_{\text{reactant}} \\ &= \Delta C_P^\circ\end{aligned}$$

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

ถ้าปฏิกิริยามีการเปลี่ยนอุณหภูมิ จาก 298 K ไปเป็นอุณหภูมิ T โดยแบ่งเป็น 2 กรณี คือ

- กรณีที่ 1 $T > 298 \text{ K}$ จะได้

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_P^\circ (T - 298)$$

- กรณีที่ 2 $T < 298 \text{ K}$ จะได้

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta C_P^\circ (298 - T)$$

2.12 สรุปท้ายบทที่ 2

อุณหพลศาสตร์ เป็นวิทยาศาสตร์ที่ศึกษา เกี่ยวกับพลังงาน ความร้อน และการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ในกระบวนการที่แตกต่างกัน ระบบในทางอุณหพลศาสตร์แบ่งเป็น ระบบปิด ระบบเปิด และระบบโดดเดี่ยว ซึ่งแต่ละระบบจะแตกต่างกันที่การถ่ายเทพลังงานและมวลระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม งานและความร้อน ไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ เพราะฟังก์ชันสถานะคือ ตัวแปรที่ขึ้นกับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายเท่านั้น โดยจะไม่ขึ้นกับวิธีการเปลี่ยนแปลงของสถานะ

พลังงานภายใน เป็น ผลรวมของพลังงานจลน์ อันเนื่องมาจากการ เคลื่อนที่ การสั่น การหมุนของโมเลกุล การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โปรตอน นิวตรอน และรวมถึงพลังงานศักย์อันเนื่องมาจาก แรงกระทำระหว่างโมเลกุล และระหว่างอนุภาคต่างในโมเลกุล

กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์

แนวคิดของกฎข้อที่หนึ่งนั้นเกี่ยวข้องกับโดยตรงกับ กฎของการอนุรักษ์พลังงาน (conservation of energy) ซึ่งกล่าวว่า "ในกระบวนการเปลี่ยนแปลงต่างๆ นั้น พลังงานจะไม่ถูกสร้างขึ้นใหม่ และไม่มีการสูญหายไป แต่สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปอื่นได้"

$$U = q + W$$

โดยที่ U คือ พลังงานภายใน q คือ ความร้อน และ W คือ งาน

และ

$$W = -P\Delta V$$

กฎข้อหนึ่งจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกิดขึ้นภายในระบบต่างๆ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทั้งทางเคมีและทางกายภาพ

ในการอธิบายกฎข้อนี้ก็จะมีการกำหนดตัวแปรอีกหลายชนิดขึ้นมา ซึ่งได้แก่ พลังงานภายใน (Internal Energy, U), ความร้อน (Heat, q), งาน (Work, w), เอนทาลปี (Enthalpy, H) รวมทั้งความจุความร้อน (Heat Capacity, C) ความร้อนของปฏิกิริยา สามารถหาได้จากการทดลอง โดยใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า แคลอรีเมตรี หาอุณหภูมิของสาร หรือปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป แล้วนำไปคำนวณหาค่าความร้อนของสาร หรือปฏิกิริยานั้นๆ ได้

เอนทาลปี (enthalpy) คือ ปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าหรือออกจากระบบในกระบวนการที่ความดันคงที่ ซึ่งเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ H เราไม่สามารถหาค่าเอนทาลปีโดยตรงได้ แต่เนื่องจากเอนทาลปีเป็นฟังก์ชันสถานะจึงสามารถหาค่าเอนทาลปีได้จากค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี โดยสามารถหาได้หลายวิธี คือ

- กฎของเฮลล์
- พลังงานพันธะ
- เอนทัลปีการเกิด

นอกจากนี้ยังมีเอนทัลปีในการเปลี่ยนแปลงสถานะ และยังสามารถนำค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่คำนวณได้ที่สภาวะมาตรฐาน ที่มีความดันคงที่ อุณหภูมิส่วนใหญ่เป็น 298 K ไปหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่อุณหภูมิอื่นๆ ได้อีกด้วย

ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีสามารถบอกถึงการดูดหรือคายความร้อนของปฏิกิริยาได้ โดย ถ้าค่า $\Delta H < 0$ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ค่า ΔH จะมีเครื่องหมายลบ (-)

ถ้า $\Delta H > 0$ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ΔH จะมีเครื่องหมายบวก (+)

2.13 แบบฝึกหัดบทที่ 2

1. แก๊สไนโตรเจน 100 กรัม ที่อุณหภูมิ 0°C ความดัน 1 บรรยากาศ จงคำนวณค่า q , ΔU และ w ในการเปลี่ยนแปลงต่อไปนี้

- ขยายตัวที่อุณหภูมิกงที่ จนมีปริมาตรเป็น 200 ลิตร
- ที่ปริมาตรคงที่ แต่เพิ่มความดันเป็น 1.5 บรรยากาศ
- ขยายตัวที่ความดันคงที่จนมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า

กำหนดค่า C_p ของไนโตรเจน = $29.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2. แก๊สอุดมคติ 1 โมลที่ 300 K ขยายตัวที่อุณหภูมิกงที่ โดยกระบวนการผันกลับได้จาก 5 ลิตร เป็น 20 ลิตร จงคำนวณงานที่แก๊สทำ และปริมาณความร้อนที่เกี่ยวข้องในการขยายตัวนี้

3. แก๊สไฮโดรเจนมีปริมาตร 20 ลิตร ที่อุณหภูมิ 27°C ความดัน 50 บรรยากาศ ถ้าแก๊สนี้ขยายตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิกงที่ จนมีปริมาตรเป็น 100 ลิตร จงคำนวณ

- แก๊สทำงานได้เท่าไร
- ความดันสุดท้ายของแก๊สมีค่าเท่าไร
- ปริมาณความร้อนที่ต้องให้แก๊สในการขยายตัว

4. มีแก๊สอยู่ 0.5 โมล ปริมาตร 1 ลิตร ที่ความดัน 10 บรรยากาศ ถ้าปล่อยให้แก๊สขยายตัวจนกระทั่งความดันเป็น 1 บรรยากาศ จงคำนวณปริมาตรสุดท้าย และงานที่เกิดขึ้นในกระบวนการต่อไปนี้

- กระบวนการผันกลับได้ที่อุณหภูมิกงที่
- กระบวนการผันกลับได้แบบ adiabatic

5. แก๊สอุดมคติ 1 โมล ที่อุณหภูมิ 300 K ขยายตัวแบบผันกลับได้แบบ adiabatic จากความดัน 20 บรรยากาศ เป็น 1 บรรยากาศ จงคำนวณหาอุณหภูมิสุดท้าย สมมติว่า $C_v = 3/2 R$ ต่อโมลของแก๊ส

6. เมื่อนำแก๊สนีออนมา 1 ลูกบาศก์เมตร ที่ 273.2 K ความดัน 10 บรรยากาศ มาทำให้ขยายตัวจนวัดความดันสุดท้ายได้ 1 บรรยากาศ จงคำนวณปริมาตรสุดท้ายและงานที่ได้กระบวนการต่อไปนี้

- การขยายตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิกงที่
- การขยายตัวแบบ adiabatic ที่ผันกลับได้
- การขยายตัวแบบ adiabatic ที่ผันกลับไม่ได้

7. จากความสัมพันธ์ $C_p - C_v = R$ และ $C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$ จงแสดงให้เห็นว่า ในการ

ขยายตัวของแก๊สแบบ adiabatic ที่ผันกลับได้ของแก๊สอุดมคติ 1 โมล จะได้ความสัมพันธ์

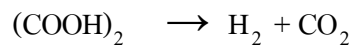
$$C_p \log \frac{T_2}{T_1} = R \log \frac{P_2}{P_1}$$

8. แก๊สอุดมคติ 1 โมล ที่อุณหภูมิ 300 K ขยายตัวแบบผันกลับได้แบบ adiabatic จากความดัน 20 บรรยากาศ เป็น 1 บรรยากาศ จงคำนวณหาอุณหภูมิสุดท้าย สมมติว่า $C_v = (3/2)R$ ต่อโมลของแก๊ส

9. มีแก๊สอยู่ 0.5 โมล ปริมาตร 1 ลิตร ที่ความดัน 10 บรรยากาศ ถ้าปล่อยให้แก๊สขยายตัวจนกระทั่งความดันเป็น 1 บรรยากาศ จงคำนวณปริมาตรสุดท้าย และงานที่เกิดขึ้นในกระบวนการต่อไปนี้

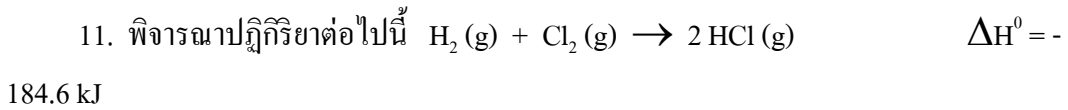
- ก. กระบวนการผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่
- ข. กระบวนการผันกลับได้แบบ adiabatic

10. จงใช้ตารางดังต่อไปนี้ เพื่อประกอบในการพิจารณาว่า ปฏิกิริยาการสลายตัวของไอของกรดออกซาลิก เป็นปฏิกิริยาแบบดูดหรือคายความร้อน



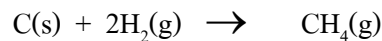
ตาราง แสดงพลังงานพันธะเฉลี่ยในหน่วย kJ mol^{-1} (ที่อุณหภูมิ 298.15 K ความดัน 1 atm)

ชนิดของพันธะ	พลังงานพันธะเฉลี่ยในหน่วย kJ mol^{-1}
C - C	348
C = C	612
C \equiv C	838
C - H	412
C - O	360
C = O	743
O - H	463
H - H	436

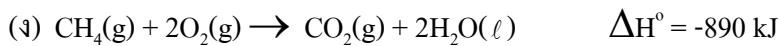
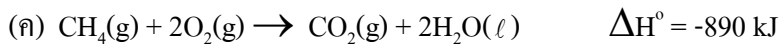
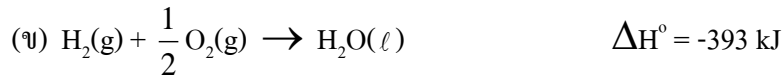
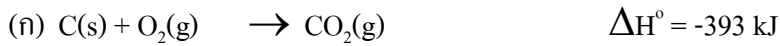


ถ้านำ $\text{H}_2(\text{g})$ และ $\text{Cl}_2(\text{g})$ อย่างละ 1 mol มาทำปฏิกิริยากันและปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ และสมมติว่า แก๊สทุกชนิดมีพฤติกรรมคล้ายแก๊สสมบูรณ์แบบ จงหางานและพลังงานภายในที่เกี่ยวข้อง เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายใต้ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิคงที่ 25°C

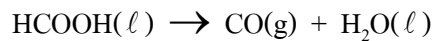
12. จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



เมื่อกำหนดค่า ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้



13. จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



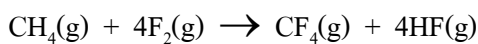
14. จงคำนวณพลังงานพันธะของพันธะ C-H ในมีเทน(CH_4) กำหนดให้

$$\Delta\text{H}_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -75 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\text{H}_f^\circ(\text{C}, \text{g}) = +717 \text{ kJ/mol}$$

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

15. จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยา



กำหนดพลังงานพันธะให้ดังนี้

$$\text{C-H } 413 \text{ kJ}, \quad \text{F-F } 159 \text{ kJ}$$

$$\text{C-F } 489 \text{ kJ}, \quad \text{H-F } 567 \text{ kJ}$$

16. ในปฏิกิริยาการเกิดกรดแลคติก ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)

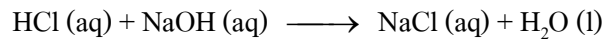


17. ถ้า ΔH_f° ของกลูโคส และกรดแลกติกมีค่า $-1,274$ และ -694 kJ/mol ตามลำดับ และความจุความร้อนต่อโมลมีค่าคงที่เท่ากับ 218.9 และ 127.6 J/K mol ตามลำดับ จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยาที่ 37°C (ซึ่งเป็นอุณหภูมิของร่างกาย)

18. สมบัติต่างๆดังต่อไปนี้ ปริมาตร (V) อุณหภูมิ (T) ความหนาแน่น (ρ) ค่าความจุความร้อน (c) งาน (W) ความร้อน (q) พลังงานภายใน (U) เอนทาลปี (H, หน่วยเป็น J mol^{-1}) เอนโทรปี (S, หน่วยเป็น J K^{-1}) อยากทราบว่า

- ก) สมบัติใดเป็นสมบัติอินเทนซีฟ (intensive properties)
- ข) สมบัติใดเป็นฟังก์ชันสถานะ (state function)

19. ปฏิกิริยาระหว่าง HCl กับ NaOH เป็นปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมากและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction)



ในการทดลองนักเรียนเติมสารละลาย HCl ความเข้มข้น 1.00 M ปริมาตร 50.0 mL ซึ่งมีอุณหภูมิ 25.5 °C ลงในถ้วยที่เก็บความร้อนได้ หลังจากนั้นเติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1.00 M ปริมาตร 50.0 mL ซึ่งมีอุณหภูมิ 25.5 °C แล้วคนสารละลาย พบว่าอุณหภูมิจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วและมีอุณหภูมิสูงสุดเป็น 32.2 °C จงหาความร้อนที่เกิดขึ้นในหน่วย J / 1 mol HCl (สมมติว่าไม่มีการถ่ายเทความร้อนให้ถ้วย เทอร์โมมิเตอร์ และอากาศที่อยู่รอบๆ)

กำหนดให้ ความร้อนจำเพาะของสารละลายมีค่าใกล้เคียงกับของน้ำคือ 4.18 J g^{-1} °C $^{-1}$ (เนื่องจากสารละลายเจือจาง) และความหนาแน่นของสารละลาย HCl ความเข้มข้น 1.00 M และ NaOH 1.00 M เท่ากับ 1.02 และ 1.04 g mL^{-1} ตามลำดับ

20. ในกระบวนการที่มีการทำงาน 89 J ต่อระบบและระบบคายความร้อนไป 567 J จงหาการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน (ΔU) ของระบบ

21. ในกระบวนการหนึ่ง พลังงานภายในของระบบเพิ่มขึ้น 41.4 J และงานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อมเท่ากับ 81.2 J ระบบจะคายความร้อนหรือรับความร้อน และ q มีค่าเท่ากับเท่าไร

22. กระบวนการที่แก๊สอุดมคติขยายตัวด้านความดันคงที่แบบอะไดอะเบติก (adiabatic) จงตอบคำถามต่อไปนี้

- ก) แก๊สมีการทำงานหรือไม่
- ข) พลังงานภายในของแก๊สเพิ่มขึ้น ลดลง หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลง

ค) เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเท่าไร

23. โรงงานแห่งหนึ่งผลิตพลังงานจากการเผาแก๊ส CH_4 ซึ่ง $\Delta H_c^\circ (\text{CH}_4)$ เท่ากับ -890 kJ mol^{-1} จงหาจำนวนโมลของ CO_2 ที่ถูกผลิตจากโรงงานเมื่อผลิตพลังงาน $1.0 \times 10^6 \text{ J}$

24. สำหรับปฏิกิริยา $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} (\text{s}) + 12\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 12\text{CO}_2 (\text{g}) + 11\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
จงเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔU) และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH)

2.14 เอกสารอ้างอิง

ทบวงมหาวิทยาลัย. 2538. **เคมี เล่ม 1**. พิมพ์ครั้งที่ 5. อักษรเจริญทัศน์. กรุงเทพฯ

วิโรจน์ ปิยวัชรพันธุ์. 2540. **เคมีเชิงฟิสิกส์**. โอเดียนสโตร์. กรุงเทพฯ

อรวรรณ สิริโชติ. (2543). **เคมีเชิงฟิสิกส์เบื้องต้น**. สงขลา: มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Atkins, P. W. 1998. **physical chemistry**. 6th ed. Oxford University Press. Oxford ; New York

Ball, David W. 1962. **physical chemistry**. Pacific Garden, CA : Thomson. Australia

Castellan, Gilbert W. 1971. **physical chemistry**. 2nd ed. Addison Wesley. London

Liley, Peter E. 1989. 2000. **solved problems in mechanical engineering thermodynamics**. McGraw Hill. New York.