

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 8

หน่วยที่ 4 อุณหพลศาสตร์

บทเรียนที่ 4.1 อุณหพลศาสตร์เบื้องต้น

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจและคำนวณเกี่ยวกับอุณหพลศาสตร์เบื้องต้น

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกสมบัติทางอุณหพลศาสตร์
2. อธิบายงานและความร้อน
3. อธิบายกระบวนการอุณหพลศาสตร์
4. คำนวณเอนทัลปี

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. เอกสารคำสอน วิชาเคมี 2
2. เอกสาร powerpoint
3. https://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=11425
4. <https://www.facebook.com/chemographics>
5. <https://www.slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

หน่วยที่ 4 อุณหพลศาสตร์

บทเรียนที่ 4.1 อุณหพลศาสตร์เบื้องต้น

อุณหพลศาสตร์ หรือเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics) เป็นสาขาวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อน พลังงานกล หรือพลังงานอื่น ๆ ตลอดจนจรรยาบรรณการถ่ายโอนความร้อนและการให้พลังงานความร้อนแก่ระบบเพื่อการทำงาน สำหรับใช้ในการเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและกายภาพ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเกี่ยวข้องกับความร้อนที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมี จึงอาจเรียกว่า อุณหเคมี (thermochemistry)

4.1.1 สมบัติทางอุณหพลศาสตร์

1) นิยามศัพท์ทางอุณหพลศาสตร์

ในการศึกษาทางอุณหพลศาสตร์ เราจำเป็นต้องเข้าใจเกี่ยวกับนิยามศัพท์ ตัวแปร และการกำหนดเครื่องหมาย ทั้งนี้เรากำหนดให้จักรวาลสามารถแบ่งออกได้เป็นสองส่วนคือ

(1) ระบบ (system) คือ ส่วนของสสารที่เรากำลังสนใจที่จะศึกษาทำความเข้าใจ และมีขอบเขตของระบบ (boundary) ที่ชัดเจน ซึ่งอาจจะเป็นปฏิกิริยาเคมี เซลล์ของสิ่งมีชีวิต เครื่องยนต์ และอื่น ๆ

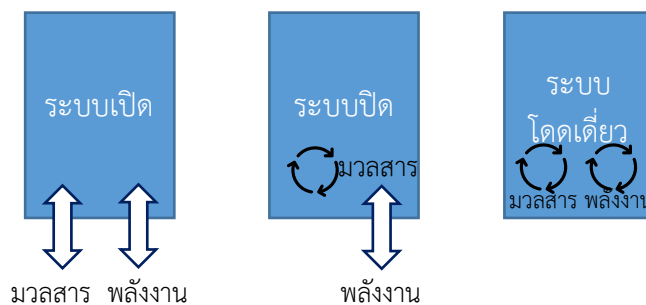
(2) สิ่งแวดล้อม (surrounding) คือ บริเวณอื่นที่เราใช้ในการสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในระบบ ซึ่งสิ่งแวดล้อมอาจจะมีผลหรือไม่มีผลใด ๆ ต่อระบบก็ได้

โดยทั่วไประบบสามารถแบ่งออกเป็น 3 ระบบ (ภาพที่ 4.1) ได้เป็นดังนี้

(1) ระบบเปิด (open system) คือ ระบบที่สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารและพลังงานผ่าน (เข้า-ออก) จากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมได้ เช่น น้ำร้อนในภาชนะเปิดผาเมื่อเวลาผ่านไป ความร้อนและมวลสารจะลดลงเนื่องจากการถ่ายเทกับสิ่งแวดล้อม

(2) ระบบปิด (closed system) คือ ระบบที่ไม่สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารผ่านเข้า-ออกจากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมได้ แต่อาจเกิดการถ่ายเทพลังงานผ่านขอบเขตของระบบได้ เช่น น้ำร้อนในภาชนะที่มีฝาปิด เมื่อเวลาผ่านไปความร้อนจะลดลง ในขณะที่มวลสารมีเท่าเดิมไม่เปลี่ยนแปลง

(3) ระบบโดดเดี่ยว (isolated system) คือ ระบบที่ไม่สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารและพลังงานเข้า-ออก จากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมได้ เช่น น้ำร้อนในภาชนะที่มีฝาปิดและหุ้มด้วยฉนวน เมื่อเวลาผ่านไปทั้งความร้อนและมวลสารยังคงเท่าเดิมไม่เปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 4.1 ระบบทางอุณหพลศาสตร์

เราแบ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เป็น 2 ประเภท คือ

(1) กระบวนการแบบคายความร้อน (exothermic process) คือกระบวนการที่ระบบถ่ายเทพลังงานให้กับสิ่งแวดล้อม ทำให้ระบบมีพลังงานลดลง ส่วนสิ่งแวดล้อมมีพลังงานสูงขึ้น (อุณหภูมิต่ำลง) เช่น การเผาไหม้ต่าง ๆ

(2) กระบวนการแบบดูดความร้อน (endothermic process) คือกระบวนการที่ระบบดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อม ทำให้ระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น ส่วนสิ่งแวดล้อมมีพลังงานลดลง (อุณหภูมิต่ำลง) ได้แก่ การหลอมเหลว การระเหยของสาร เป็นต้น

กระบวนการ (process) คือ การเปลี่ยนแปลงใด ๆ ที่เกิดขึ้นกับระบบจากสถานะหนึ่งไปยังสถานะใด ๆ เมื่อเวลาผ่านไป โดยอาจมีการถ่ายเทความร้อนและงานเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการได้

(1) กระบวนการผันกลับได้ (reversible process) คือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงที่สมบัตินั้น ทั้งองค์ประกอบทางเคมีและอุณหภูมิจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่ง หรือระบบอยู่ในสถานะสมดุลตลอดการเปลี่ยนแปลง และมักจะเป็นการเปลี่ยนแปลงที่ละเอียดอ่อนอย่างช้า ๆ

(2) กระบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process) คือ การเปลี่ยนแปลงที่สมบัตินั้น ทั้งองค์ประกอบทางเคมีและอุณหภูมิจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่ง ไม่เหมือนกันทั่วทุกส่วน (ตรงข้ามกับกระบวนการผันกลับได้) มักจะเป็นการเปลี่ยนแปลงที่มีการสูญเสียพลังงานและเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

สมบัติ (property) คือ ลักษณะใด ๆ ที่วัดหรือคำนวณค่าได้ โดยสมบัติจะขึ้นกับสถานะของระบบ แบ่งเป็น 2 ประเภท

(1) สมบัติที่ไม่ขึ้นกับมวลของระบบ (intensive properties) เช่น ความหนาแน่น ความดัน อุณหภูมิ เป็นต้น

(2) สมบัติที่ขึ้นกับมวลของระบบ (extensive properties) เช่น น้ำหนัก ปริมาตร เอนทัลปี พลังงานภายในระบบ เป็นต้น

2) สถานะและฟังก์ชันสถานะ

สถานะ (state) ของระบบ คือ สมบัติของของระบบ เช่น ความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร พลังงานภายใน (internal energy; U, E) เอนทัลปี (enthalpy; H) พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy; G) และเอนโทรปี (entropy; S) โดยที่สถานะทางอุณหพลศาสตร์จะพิจารณาที่สถานะสมดุล

ฟังก์ชันสถานะ (state function) หรือตัวแปรสถานะ (state variable) คือ ปริมาณต่าง ๆ ที่ใช้บอกสถานะของระบบ ที่ถูกกำหนดโดยสมบัติของระบบ โดยที่สถานะหนึ่ง ๆ สมบัติของระบบจะคงที่ หากมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเพียงอย่างใดอย่างหนึ่งจะถือว่าระบบมีการเปลี่ยนแปลงไปสู่สถานะใหม่ทันที ลักษณะที่สำคัญของฟังก์ชันสถานะ คือ

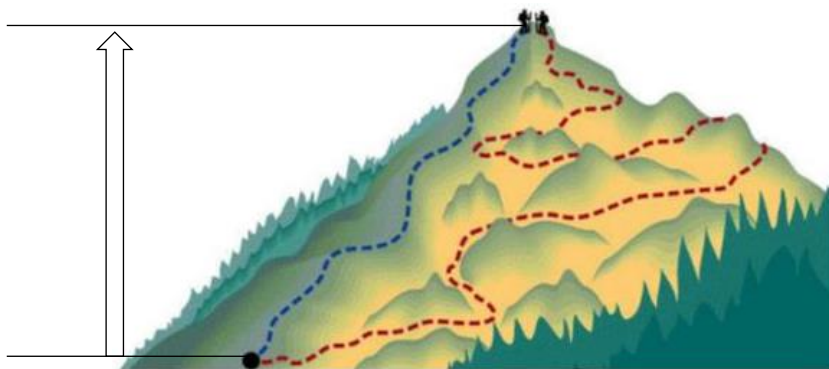
(1) เมื่อกำหนดฟังก์ชันสถานะ 2 ค่าหรือมากกว่า จะเป็นผลให้ฟังก์ชันสถานะอื่น ๆ ของระบบที่สถานะนั้นถูกกำหนดตามทันที เช่น สมการแก๊สสมบูรณ์แบบ $PV = nRT$ ฟังก์ชันสถานะ ได้แก่ T, P, V, n (R เป็นค่าคงที่) ถ้าทราบค่าความดัน (P) และปริมาตรต่อโมล (V/n) ของแก๊สสมบูรณ์แบบ จะสามารถหาค่าอุณหภูมิ (T) ได้จากสูตรทันที

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

(2) การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสถานะขึ้นกับสถานะเริ่มต้น (initial state) และสถานะสุดท้าย (final state) ของระบบเท่านั้น โดยไม่ขึ้นกับเส้นทาง (path) ของกระบวนการที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้น ดังภาพที่ 4.2 แสดงกระบวนการที่แตกต่างกัน แต่จะมีฟังก์ชันสถานะเดียวกัน เช่น กระบวนการเกิด NaCl(s) มี 2 เส้นทาง แต่พบว่าสุดท้ายมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH) ของทั้งสองเส้นทางเท่ากัน



ภาพที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสถานะ. จาก *Chemistry* (p. 235), by R. Chang & K.A. Goldsby, 2016, McGraw-Hill.

(3) ถ้าการเปลี่ยนแปลงของระบบเกิดขึ้นครบรอบวัฏจักร จะได้ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสถานะมีค่าเท่ากับศูนย์

สถานะสมดุล (equilibrium state) คือ สถานะที่ไม่มีแรงผลักดันใด ๆ ที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในระบบ (ระบบจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ) ระบบที่อยู่ในสถานะสมดุลจะต้องอยู่ภายใต้เงื่อนไข ได้แก่

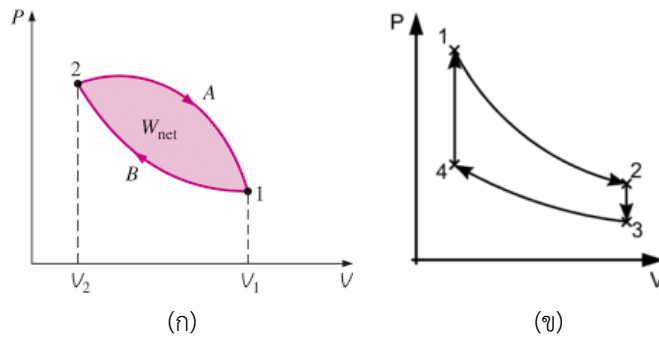
(1) สมดุลความร้อน (thermal equilibrium) คือ สถานะที่ภายในระบบมีอุณหภูมิเท่ากันทั่วทั้งระบบ

(2) สมดุลกล (mechanical equilibrium) คือ สถานะที่ภายในระบบมีความดันเท่ากันทั่วทั้งระบบและไม่มีการเปลี่ยนแปลงความดัน

(3) สมดุลเคมี (chemical equilibrium) คือ สถานะที่องค์ประกอบทางเคมีของระบบคงที่และไม่มีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี

(4) สมดุลวัฏภาค (phase equilibrium) คือ สถานะที่ไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารในระบบและไม่มีแรงผลักดันที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค

วัฏจักรทางอุณหพลศาสตร์ (cycle) คือ การเกิดกระบวนการจากสถานะเริ่มต้นหนึ่งเปลี่ยนแปลงไปเป็นสถานะอื่น โดยที่ระบบดำเนินผ่านสถานะต่าง ๆ แล้วกลับสู่สถานะเริ่มต้นอีกครั้ง เมื่อระบบได้กลับสู่สถานะเริ่มต้นแล้ว ไม่ว่าจะผ่านกี่กระบวนการและที่สถานะก็ตาม สมบัติของระบบจะเหมือนกับสมบัติที่สถานะเริ่มต้นเดิมทุกประการ (ภาพที่ 4.3)



ภาพที่ 4.3 วัฏจักรทางอุณหพลศาสตร์ (ก) วัฏจักรที่มี 2 กระบวนการ และ (ข) วัฏจักรที่มี 4 กระบวนการ

4.1.2 งานและความร้อน

1) นิยามของงานและความร้อน

งาน (work; w) คือ พลังงานที่ถ่ายโอนผ่านขอบเขตของระบบ เนื่องจากมีแรงขับเคลื่อนหรือความต่างศักย์ของพลังงาน (ที่ไม่ใช่ความแตกต่างของอุณหภูมิ) เช่น ความต่างศักย์ของความดันทำให้เกิดงานทางกล ความต่างศักย์ไฟฟ้าทำให้เกิดงานทางไฟฟ้า เป็นต้น

1.1) งาน

งาน หมายถึง ผลที่เกิดจากแรงกระทำต่อวัตถุ (F) และทำให้วัตถุเคลื่อนที่ไปได้ระยะทางหนึ่ง (x) โดยขนาดของงานจะมีค่าเท่ากับผลคูณของแรงกับระยะทางที่เคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกันกับแรง จากภาพที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรแก๊ส (ระบบ) เนื่องจากความดันภายนอก (P_{ext}) โดยแรงภายนอกทำให้ปริมาตรแก๊สที่มีความดันภายในค่าหนึ่ง (P_{int}) ในกระบอกสูบเปลี่ยนแปลง สมมติความดันภายนอกมากกว่าความดันภายใน ($P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$) จนลูกสูบเคลื่อนที่เป็นระยะ x โดยพื้นที่หน้าตัดของลูกสูบเท่ากับ A ดังนั้น

$$w = Fx \quad \text{.....(4.1)}$$

จากนิยามของความดัน $P = F/A$

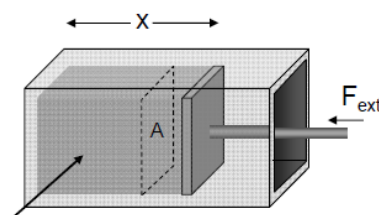
$$F_{\text{ext}} = P_{\text{ext}}A \quad \text{.....(4.2)}$$

แต่ F_{ext} จะมีค่าเท่ากับ F_{int} ของแก๊สในระบบที่กระทำต่อลูกสูบ และจะมีเครื่องหมายตรงข้ามกับ F_{int} เนื่องจากการขยายตัวต้านแรงดันภายนอก ดังนั้น เมื่อแทน $-F_{\text{ext}}$ ลงในสมการ (4.1) จะได้

$$w = -P_{\text{ext}}Ax \quad \text{.....(4.3)}$$

เนื่องจาก $Ax = V$

$$w = -P_{\text{ext}}V \quad \text{.....(4.4)}$$



ระบบ

ภาพที่ 4.4 งานที่ทำโดยแก๊สในกระบอกสูบ

จากภาพที่ 4.4 ถ้า $P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$ แก๊สในกระบอกสูบจะขยายตัว ระบบจะทำงาน และในทางตรงกันข้าม ถ้า $P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$ แก๊สในกระบอกสูบจะหดตัว สิ่งแวดล้อมจะทำงาน แต่ถ้า $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$ งานจะเป็นศูนย์ ในทางคณิตศาสตร์ เราเขียนปริมาณงานที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นค่าน้อยยิ่ง (dw) และปริมาตรของแก๊สที่เปลี่ยนแปลงไปน้อยยิ่งเป็น dV ซึ่งก็คือ ΔV หรือ $V_f - V_i$ นั่นเอง แต่งานที่เปลี่ยนแปลงอาจเป็นงานที่ระบบทำให้แก๊สสิ่งแวดล้อม หรือเป็นงานที่ระบบได้รับจากสิ่งแวดล้อม สมการ (4.4) เขียนใหม่ได้เป็น

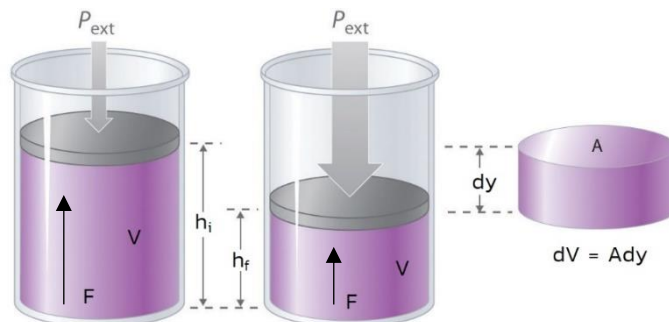
$$dw = -PdV \quad \dots(4.5)$$

ดังนั้น งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม กล่าวคือระบบจะทำงาน ปริมาตรแก๊สในกระบอกสูบจะขยายตัว ($V_f > V_i$) ซึ่งงานจะเป็นลบ

งานที่ระบบได้รับจากสิ่งแวดล้อม กล่าวคือ สิ่งแวดล้อมจะทำงาน ปริมาตรแก๊สในกระบอกสูบจะหดตัว ($V_f < V_i$) ซึ่งงานจะเป็นบวก

แต่ถ้าเราพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรแก๊ส (ระบบ) เนื่องจากความดันภายนอก (P_{ext}) กระทำให้ปริมาตรแก๊สที่มีความดันภายในค่าหนึ่ง (P_{int}) ในกระบอกสูบเปลี่ยนแปลง (dy) ดังภาพที่ 4.5 งานที่ทำโดยลูกสูบที่กระทำกับแก๊สในระบบ ซึ่งเป็นงานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ จากสมการ (4.5) เขียนได้เป็น

$$w = -P\Delta V \quad \dots(4.6)$$



ภาพที่ 4.5 งานที่เกิดจากแก๊สขยายตัวในกระบอกสูบ. ตัดแปลงจาก *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications* (Online ed.), by B.A. Averill, 2012. Saylor Academy.

เนื่องจากงานเป็นพลังงานที่มีการถ่ายโอนผ่านขอบเขตของระบบ ซึ่งงานจะขึ้นอยู่กับเส้นทางของกระบวนการ งานจึงไม่ใช่ฟังก์ชันสถานะ การกำหนดเครื่องหมายของงานถือหลักการว่าการได้งานที่เกิดจากระบบทำงานเป็นผลที่ต้องการให้เกิดขึ้น จึงกำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นบวก (+) ส่วนการป้อนงานให้แก่ระบบเป็นผลที่ไม่ต้องการ จึงกำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นลบ (-)

1.2) ความร้อน

ความร้อน (heat; q) คือ พลังงานที่สามารถถ่ายโอนผ่านของเขตของระบบได้ เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม โดยมีทิศทางในการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า

ความร้อนจึงเป็นค่าที่ใช้ในความหมายของพลังงานความร้อนและการส่งถ่ายพลังงานความร้อน หน่วยของปริมาณความร้อนที่ใช้กันทั่วไปคือ แคลอรี (cal) ซึ่งเป็นปริมาณความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิของน้ำที่มีมวลหนัก 1 g มีอุณหภูมิเพิ่มจาก 14.5°C ไปเป็น 15.5°C

ในทำนองเดียวกับงาน ความร้อนไม่ใช่ฟังก์ชันสถานะ การกำหนดเครื่องหมายของความร้อนถือหลักการว่าการถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ระบบ ซึ่งจะทำให้ระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น จึงกำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นบวก (+) ส่วนการถ่ายโอนความร้อนออกจากระบบ ซึ่งจะทำให้ระบบมีพลังงานลดลง จึงกำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นลบ (-)

1.3) หน่วยของงานและความร้อน

หน่วยของงานและความร้อนในระบบ SI (system international unit) ได้แก่ จูล (joule; J) นอกจากนี้ยังอาจใช้หน่วย J/mol หรือ J/g ซึ่งเป็นการเทียบงานหรือพลังงานต่อ 1 หน่วยมวลสารที่อยู่ในระบบได้

พลังงานภายใน (internal energy, E) คือ พลังงานทั้งหมดของระบบในเมื่อระบบไม่มีการเคลื่อนที่ทั้งแบบเลื่อนตำแหน่งและหมุน ได้แก่ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานเคมี และพลังงานที่เกิดจากความเครียด เช่น การอัด หรือยืดสปริง

พลังงานความร้อน (thermal energy) เป็นส่วนหนึ่งของพลังงานภายในที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของระบบ การส่งถ่ายพลังงานความร้อน (thermal energy transfer) เป็นการส่งถ่ายพลังงานความร้อนที่เกิดจากความแตกต่างของอุณหภูมิมาระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม การส่งถ่ายพลังงานความร้อนนี้อาจทำให้พลังงานภายในของระบบเปลี่ยนแปลงหรือไม่ก็ได้

2) ความจุความร้อนและความจุความร้อนจำเพาะ

เมื่อสารได้รับความร้อนอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเสมอและถ้าได้รับปริมาณความร้อนมากพอจะมีผลทำให้สารเกิดการเปลี่ยนวิญญภาค ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความจุความร้อนของสารแต่ละชนิดซึ่งไม่เท่ากัน

ความจุความร้อน (heat capacity; C) คือ ปริมาณของพลังงานความร้อนที่ทำให้สารปริมาณหนึ่งมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 หน่วย หรือกล่าวในเชิงสัญลักษณ์ได้ว่า เมื่อวัตถุมวล m (หน่วย kg) ได้รับพลังงานความร้อนเข้าไป Δq และมีอุณหภูมิเปลี่ยนไป ΔT ดังนั้น ถ้าต้องการให้อุณหภูมิของวัตถุเปลี่ยนไป 1 หน่วย ต้องใช้ความร้อน $\Delta q/\Delta T$ ความจุความร้อนเป็นปริมาณสเกลาร์มีหน่วยเป็น J/K หรือ cal/°C

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta T} \quad \dots(4.1)$$

เมื่อ C = ความจุความร้อน

q = พลังงานความร้อน (cal หรือ J)

T = อุณหภูมิ

ทั้งนี้สารแต่ละชนิดต้องการปริมาณพลังงานความร้อนไม่เท่ากัน เช่น ความร้อนที่ให้น้ำ 1 g มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C จะเท่ากับ 1 cal (4.183 J/°C) หมายความว่า ถ้าต้องการให้น้ำ 1 g มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1°C ต้องใช้ความร้อนเท่ากับ 4.183 J หรือในกรณีของคาร์บอน 1 g จะเท่ากับ 0.12 cal เป็นต้น
เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรัญญู จันทรสุวรรณ์

ดังนั้นจากนิยามจึงกล่าวได้ว่าความจุความร้อนของน้ำ 1 g คือ 1 cal/°C และความจุความร้อนของคาร์บอน 1 g คือ 0.12 cal/°C หากเราพิจารณาจะพบว่าทำให้ให้น้ำมวล 1 kg และ 10 kg มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1°C ย่อมจะต้องให้พลังงานความร้อนไม่เท่ากัน เพราะฉะนั้น ความจุความร้อนจึงไม่ใช่สมบัติเฉพาะตัวสำหรับสารใด ๆ เพราะค่าความจุความร้อนนั้นขึ้นอยู่กับมวลของสาร สารชนิดเดียวกันแต่มีมวลต่างกันย่อมมีค่าความจุความร้อนต่างกัน

ความจุความร้อนจำเพาะ (specific heat capacity; c) หรือเรียกว่า ความร้อนจำเพาะ คือ ปริมาณความร้อนที่ทำให้สารมวล 1 หน่วย (kg) มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1°C เช่น เมื่อนำน้ำมวล 1 kg ไปตั้งไฟ ปริมาณความร้อนที่ทำให้ให้น้ำมวล 1 kg มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1°C ทั้งนี้สามารถเขียนเชิงสัญลักษณ์ได้ว่า เมื่อวัตถุมวล m ได้รับพลังงานความร้อนเข้าไป Δq และมีอุณหภูมิเปลี่ยนไป ΔT ดังนั้น ถ้าต้องการให้วัตถุมวล 1 หน่วย มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 หน่วย ต้องใช้ความร้อน $\Delta q/m\Delta T$

$$c = \frac{q}{m\Delta T} \quad \dots(4.2)$$

เมื่อ c = ความจุความร้อนจำเพาะ
 m = มวลของสาร

จากสมการ (4.2) สามารถเขียนพลังงานความร้อน q ที่ส่งถ่ายระหว่างสารมวล m กับสิ่งแวดล้อม แล้วทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนไป ΔT ได้ใหม่เป็น

$$q = mc\Delta T \quad \dots(4.3)$$

ความจุความร้อนโมลาร์ (molar heat capacity; c_M) ของสารใด ๆ นิยามว่าเป็น ความจุความร้อนจำเพาะต่อโมล (n) และมวลของสาร (m) และจำนวนโมลแปรผันโดยตรงกัน จะได้

$$c_M = c/n \quad \dots(4.4)$$

$$c_M = \frac{q}{n\Delta T} \quad \dots(4.5)$$

ถ้าจำนวนโมลของระบบเป็นค่าเฉพาะ สามารถพิจารณาความจุความร้อนโมลาร์ว่ามีค่าคงที่ ดังนั้น พลังงานความร้อนจะแสดงได้

$$q = nc\Delta T \quad \dots(4.6)$$

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ΔT และ q จะเป็นบวกทั้งคู่ หมายความว่ามีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิลดลง ΔT และ q จะเป็นลบทั้งคู่ ซึ่งในที่นี้มีความร้อนไหลออกจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม ความจุความร้อนของสารทุกชนิดจะขึ้นกับอุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงในช่วงแคบ ๆ อาจคิดว่าความจุความร้อนมีค่าคงที่ และสามารถพิจารณาว่าความจุความร้อนจำเพาะ c คงที่ได้ ตัวอย่างเช่น ความร้อนจำเพาะของน้ำจะเปลี่ยนแปลงไปประมาณร้อยละ 1 เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงในช่วง 0 ถึง 100°C ที่ความดันบรรยากาศ การวัดความร้อนจำเพาะจะเป็นการหาค่าปริมาณความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิของสารนั้นเพิ่มขึ้น ซึ่งขึ้นกับเงื่อนไขในการวัดด้วย ความจุความร้อนจำเพาะที่ความดันคงที่ นิยมแสดงค่าความร้อนจำเพาะที่ความดันคงที่ตามตารางที่ 4.1

ตัวอย่างที่ 4.1 ของเหลวมวล 2.0 kg ร้อนขึ้นจาก 15°C ถึง 100°C ต้องใช้ความร้อน 780 kJ จงหาความจุความร้อนจำเพาะของของเหลวนี้

วิธีคิด จากสมการ $q = mc\Delta T$

$$\text{เมื่อ } T_1 = 273 + 15 = 288 \text{ K} \quad T_2 = 273 + 100 = 373 \text{ K}$$

$$c = \frac{q}{m\Delta T} = \frac{780 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \text{ kg})(373 \text{ K} - 288 \text{ K})} = 4,588.24 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

ตัวอย่างที่ 4.2 ให้พลังงานความร้อนขนาด 3,000 J กับเหล็กก้อนหนึ่ง ปรากฏว่าเหล็กมีอุณหภูมิสูงขึ้นจาก 30°C เป็น 80°C จงหามวลของเหล็กก้อนนี้ (กำหนดค่าความจุความร้อนจำเพาะ 0.500 kJ/kg·K)

วิธีคิด จากสมการ $q = mc\Delta T$

$$\text{เมื่อ } T_1 = 273 + 30 = 303 \text{ K} \quad T_2 = 273 + 80 = 353 \text{ K}$$

$$m = \frac{q}{c\Delta T} = \frac{3.0 \text{ kJ}}{(0.500 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K})(353 \text{ K} - 303 \text{ K})} = 0.120 \text{ kg}$$

ตารางที่ 4.1 ความจุความร้อนจำเพาะและความจุความร้อนโมลาร์ของสารบางชนิดที่ 20°C และความดันบรรยากาศ

สาร	ความจุความร้อนจำเพาะ		ความจุความร้อนโมลาร์
	kcal/kg·°C (cal/g·°C)	J/kg·°C	(J/mol·K)
อะลูมิเนียม	0.215	900	24.6
ทองแดง	0.0924	390	24.8
ทอง	0.0308	129	25.4
เหล็ก	0.107	450	26.3
ตะกั่ว	0.0305	130	26.9
เงิน	0.056	230	25.3
ปรอท	0.033	140	27.7
แก้ว	0.20	840	-
ไม้	0.4	1,700	-
เอทานอล	0.58	2,460	111.9
น้ำ (15°C)	1.00	4,183	75.4
น้ำแข็ง (-5°C)	0.50	2,100	37.8
ไอน้ำ (110°C)	0.48	2,010	-
โปรตีน	0.4	1,700	-

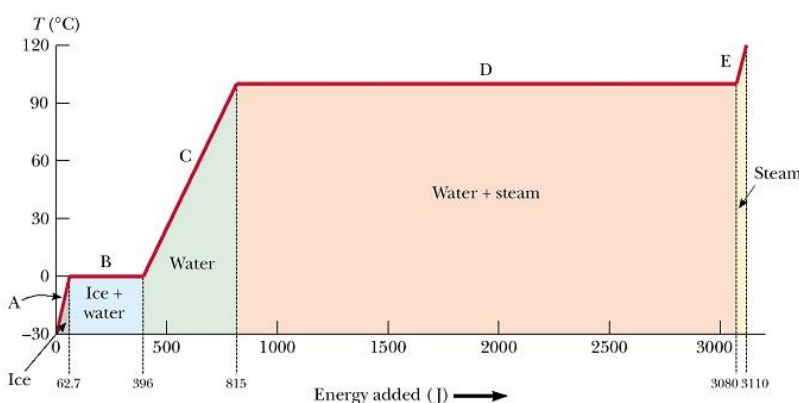
หมายเหตุ. ดัดแปลงจาก *Principle of General of Chemistry* (p. 198), by M.S. Silberberg, 2013, McGraw-Hill Publishing Company.

3) ความร้อนแฝง (Latent heat)

ปริมาณความร้อนที่ทำให้สารเปลี่ยนสถานะ โดยที่อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลงในขณะที่สารกำลังเปลี่ยนสถานะ กล่าวคือ สารต่าง ๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเสมอเมื่อมีการถ่ายเทความร้อนระหว่างสารนั้น (ระบบ) กับสิ่งแวดล้อม

การเปลี่ยนวัฏภาค (phase change) เป็นปรากฏการณ์ที่มีการถ่ายเทความร้อน แต่ไม่มีผลทำให้อุณหภูมิของสารเปลี่ยนแปลง เช่น เปลี่ยนจากสถานะของแข็งไปเป็นของเหลว เปลี่ยนจากสถานะของเหลวไปเป็นแก๊ส และการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของแข็ง การเปลี่ยนแปลงที่กล่าวข้างต้นนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน พลังงานที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนสถานะ เรียกว่า ความร้อนของการแปลงรูปแบบ (heat of transformation)

พิจารณาจากภาพที่ 4.6 ตัวอย่างของความร้อนที่ใช้ทำให้ก้อนน้ำแข็ง (ice) อุณหภูมิ -30°C กลายเป็นไอน้ำ (steam) ที่อุณหภูมิ 100°C โดยเริ่มต้นความร้อนที่ส่งถ่ายไปในก้อนน้ำแข็งจะทำให้มันกลายเป็นน้ำแข็งที่อุณหภูมิ 0°C (ช่วง A) ช่วงแรกนี้สถานะของน้ำแข็งยังคงเดิม จนกระทั่งได้รับความร้อนเพิ่มขึ้น (ช่วง B) น้ำแข็งจะเริ่มละลายกลายเป็นน้ำ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว พลังงานภายนอกจะถูกดูดเข้าสู่ระบบเพื่อใช้ในการหลอมเหลวเป็นของเหลวทั้งหมด แต่การเปลี่ยนสถานะช่วงนี้น้ำมีอุณหภูมิ 0°C เราเรียกความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะช่วงนี้ว่า ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (latent heat of fusion; L_{fus}) เมื่อน้ำได้รับความร้อนทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึง 100°C ซึ่งเป็นจุดเดือดของน้ำ เมื่อน้ำเดือดได้รับความร้อนจะยังคงมีอุณหภูมิ 100°C แต่จะเปลี่ยนไปเป็นไอน้ำซึ่งเป็นสถานะแก๊ส (ช่วง C) และระบบจะต้องดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอโดยอุณหภูมิมคงที่ (ช่วง D) เรียกความร้อนช่วงนี้ว่า ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (latent heat of vaporization; L_{vap}) โดยความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอขึ้นกับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของเหลว ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมีค่าสูง โมเลกุลของเหลวจะระเหยได้ยาก ความดันไอของของเหลวจะมีค่าต่ำ แต่ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอจะมีค่าสูง



ภาพที่ 4.6 พลังงานความร้อนของการเปลี่ยนวัฏภาคของน้ำ

ความร้อนแฝงจำเพาะ (specific latent heat) คือ ปริมาณความร้อนที่สารมวล 1 หน่วยได้รับหรือคายออกเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะ โดยที่อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง มีหน่วยเป็นปริมาณความร้อนต่อหน่วยมวล เช่น cal/g , kcal/kg , J/kg , J/g เช่น น้ำที่ความดัน 1 บรรยากาศ ความร้อนที่ทำให้ น้ำแข็ง 1 กิโลกรัม อุณหภูมิ 0°C หลอมเหลวกลายเป็นน้ำหมดที่อุณหภูมิ 0°C จะใช้ความร้อน 333 kJ

หรือที่ความดัน 1 บรรยากาศ ความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 กิโลกรัม อุณหภูมิ 100°C กลายเป็นไอน้ำหมดที่ อุณหภูมิ 100°C จะใช้ความร้อน 2,256 kJ (ตารางที่ 4.2) จะพบว่าค่าความร้อนแฝงจำเพาะของการ กลายเป็นไอของสารทุกชนิด จะมีค่ามากกว่าความร้อนแฝงจำเพาะของการหลอมเหลวเสมอ เช่น

น้ำมีค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 79.7 แคลอรีต่อกรัม หมายความว่า ในการทำน้ำแข็ง 1 กรัม ให้หลอมเหลวเป็นน้ำ ต้องใช้พลังงานความร้อน 79.7 แคลอรี

น้ำมีค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ 540 แคลอรีต่อกรัม หมายความว่า ในการทำน้ำ 1 กรัม อุณหภูมิ 100°C ให้เปลี่ยนเป็นไอน้ำ 1 กรัม อุณหภูมิ 100°C ต้องใช้พลังงานความร้อน 540 แคลอรี

ตารางที่ 4.2 ความร้อนแฝงของสารบางชนิด (ที่ความดัน 1 บรรยากาศ)

สาร	จุด หลอมเหลว (°C)	ความร้อนแฝง ของการหลอมเหลว		จุดเดือด (°C)	ความร้อนแฝง ของการกลายเป็นไอ	
		cal/g	J/g		(cal/g)	J/g
แอมโมเนีย	-77.8	79.3	332	-33.4	327	1,370
เบนซีน	5.5	30.1	126	80.1	94.1	394
เอทานอล	-114.4	24.9	104.2	78.3	204	855
ฮีเลียม	-269.65	1.25	5.23	-268.93	4.99	20.9
ไนโตรเจน	-209.97	6.09	25.5	-195.81	48.0	200
ออกซิเจน	-218.79	3.30	13.9	-182.97	50.9	213
น้ำ	0.00	79.70	333	100	540	2.26x10 ³
ตะกั่ว	327.3	5.85	24.5	1,750	207.8	870
เงิน	660	21.50	88.2	2,450	556	2.33x10 ³
ทอง	1,063	15.40	64.4	2,660	377	1.58x10 ³
ทองแดง	1,083	32	134	1,187	1,208	5.06x10 ³
ปรอท	-38.8	2.72	11.4	356.6	70.7	296

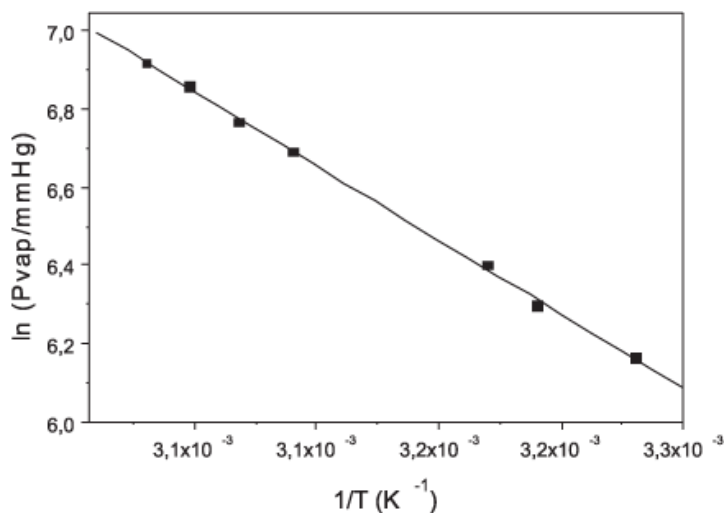
เอนทัลปีของการระเหย (ΔH_{vap}) สามารถหาได้จากการทดลอง โดยความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอ (P) ของของเหลวกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ สามารถเขียนได้ตามสมการเคลาสเซียส-คลายรอง (Clausius-Clapeyron) ดังนี้

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad \text{.....(4.7)}$$

หรือ

$$\log P = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303RT} + C \quad \text{.....(4.8)}$$

จากสมการ (4.7) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln P$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (slope) เท่ากับ $-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}$ ดังภาพที่ 4.7



ภาพที่ 4.7 กราฟระหว่าง $\ln P$ กับ $1/T$

เราสามารถหาความดันไอของของเหลวที่อุณหภูมิต่างกันได้ โดยอาศัยสมการ Clausius-Clapeyron ดังนี้

$$\ln P_1 = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C \quad \text{.....(4.9)}$$

$$\ln P_2 = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C \quad \text{.....(4.10)}$$

สมการ (4.8) – (4.10)

$$\ln P_1 - \ln P_2 = \left(- \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C \right) - \left(- \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C \right)$$

$$\ln P_1 - \ln P_2 = \left(- \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} \right) - \left(- \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad \text{.....(4.11)}$$

หรือ

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{.....(4.12)}$$

ตัวอย่าง 4.2 ความดันไอของเอทิลเอเทอร์เท่ากับ 401 mmHg ที่ 18°C จงคำนวณความดันไอที่ 32°C (กำหนด ΔH_{vap} ของเอทิลเอเทอร์เท่ากับ 26.0 kJ/mol)

วิธีคิด

$$P_1 = 401 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = ?$$

$$T_1 = 18.0 + 273 = 291 \text{ K}$$

$$T_2 = 32.0 + 273 = 305 \text{ K}$$

จากสมการ (4.11)

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{401}{P_2}\right) = \frac{2,600 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{291 - 305}{291 \times 305}\right)$$

$$\ln\left(\frac{401}{P_2}\right) = -0.49$$

เนื่องจาก P_2 ติดในเครื่องหมาย ln ไม่สามารถแก้สมการได้โดยตรง จึงต้องทำเอกซ์โพเนนเชียล (exponential) ได้ดังนี้

$$\frac{401}{P_2} = 0.613$$

$$P_2 = \frac{401}{0.613} = 654.2 \text{ mmHg}$$

การหาปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์มวล m สามารถคำนวณได้ดังนี้

กรณีที่ 1 การคำนวณหาปริมาณความร้อนที่ทำให้สารเปลี่ยนสถานะ คำนวณได้จาก

$$q = mL \quad \text{.....(4.13)}$$

เมื่อ q = ปริมาณความร้อน หรือค่าความร้อนแฝงที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะ (cal หรือ J)

m = น้ำหนักของสาร (g หรือ kg)

L = ความร้อนแฝงจำเพาะของสาร (cal/g หรือ J/kg)

กรณีที่ 2 การคำนวณหาปริมาณความร้อนโดยที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง คำนวณได้จาก

$$q = ms\Delta t \quad \text{.....(4.14)}$$

เมื่อ q = ปริมาณความร้อนที่สารได้รับ (cal หรือ J)

m = น้ำหนักของสาร (g)

s = ความร้อนจำเพาะของสาร (กรณีน้ำใช้ c แทนค่าความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ 0.5)

Δt = อุณหภูมิของน้ำที่เปลี่ยนไป (°C)

ตัวอย่างที่ 4.3 ถ้าจะทำให้ น้ำ 100°C มวล 5 kg เปลี่ยนเป็นไอน้ำหมดที่ 100°C ต้องใช้ความร้อนเท่าใด กำหนด ค่าความร้อนแฝงจำเพาะการกลายเป็นไอของน้ำ 2,256 kJ/kg

วิธีคิด ความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะไอน้ำมวล 5 kg คำนวณได้จากสมการ $q = mL$

$$q = 5 \text{ kg} \times 2,256 \text{ kJ/kg} = 11,280 \text{ kJ}$$

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

ตัวอย่างที่ 4.4 ไอ้ น้ำ 20 g ที่ 100°C กลั่นตัวเป็นหยดน้ำที่มีอุณหภูมิ 70°C จงหาว่าไอ้ น้ำนี้จะคายความร้อนออกมาที่ cal

วิธีคิด ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำเป็น 540 cal/g

ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ เป็น 1 cal/g °C

ความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะไอ้ น้ำมวล 20 g คำนวณได้จากสมการ $q = mL$

$$q = 20 \text{ g} \times 540 \text{ cal/g} = 10,800 \text{ cal}$$

จากสมการ $q = mc\Delta T$

$$= (20 \text{ g})(1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C})(100^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C})$$

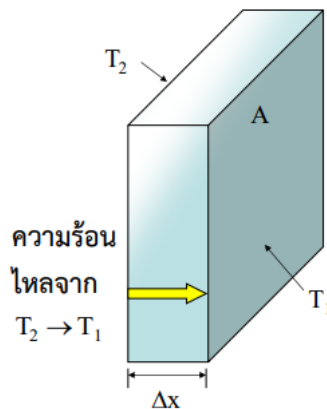
$$= 600 \text{ cal}$$

ดังนั้น ไอ้ น้ำจะคายความร้อนออกมาทั้งหมด $10,800 \text{ cal} + 600 \text{ cal} = 11,400 \text{ cal}$

4) การถ่ายเทความร้อน

พลังงานที่ส่งถ่ายระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิ เป็นอัตราการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม โดยมีกลไกที่ตอบสนองต่อการถ่ายเทความร้อน

(1) การนำความร้อน (Heat conduction) ในกระบวนการนี้ ความร้อนจะถูกส่งถ่ายระหว่างระบบสองระบบโดยผ่านตัวกลางที่เชื่อมระหว่างระบบ ตัวกลางที่กล่าวนี้อาจเป็นวัตถุเกร็งหรือของเหลวที่ไม่มีการไหล ดังภาพที่ 4.8 ใช้แท่งวัตถุเกร็งขนาดสม่ำเสมอเป็นตัวกลางเชื่อมระหว่างระบบที่มีอุณหภูมิต่างกัน



ภาพที่ 4.8 การส่งถ่ายความร้อนโดยการนำ

กำหนดให้อุณหภูมิ T_2 มากกว่า T_1 ระบบในลักษณะนี้จะเกิดการถ่ายเทความร้อนผ่านตัวกลางจากตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูงไปยังตำแหน่งที่มีอุณหภูมิต่ำ จากการทดลองพบว่า หลังจากสภาวะคงตัว ถ้า T_2 และ T_1 ไม่แตกต่างกันมากนัก อุณหภูมิจะเปลี่ยนแปลงแบบเชิงเส้นตามความยาวของแท่งวัตถุ ในกรณีที่มีการไหลของความร้อนในแท่งวัตถุอยู่ในสภาวะคงตัว ความร้อน q ที่ผ่านพื้นที่หน้าตัดของแท่งวัตถุในช่วงเวลา t ใด ๆ จะมีค่าเหมือนกันหมดตลอดทั้งแท่งวัตถุ ซึ่งภายใต้เงื่อนไขสภาวะคงตัวพลังงานจะถูกส่งผ่านตัวกลางโดยไม่มีส่วนใดของตัวกลางมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือสูญเสียไป ถ้ากำหนดให้กระแสความร้อน (heat current; H) เป็นความร้อนที่ไหลผ่านพื้นที่หน้าตัดต่อหน่วยเวลาหรือเรียกว่า อัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน จะได้

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุพรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

$$H = \frac{q}{t} \quad \text{.....(4.15)}$$

ถ้ากระแสความร้อนคงตัว อัตราส่วน q/t ที่ทุก ๆ ตำแหน่งของตัวกลางจะมีค่าเท่ากัน จากการทดลองพบว่า กระแสความร้อนที่คงตัวในแท่งวัตถุตัวกลางจะมีความสัมพันธ์ดังนี้

- 1) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลต่างอุณหภูมิ ΔT
- 2) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่หน้าตัด A
- 3) เป็นสัดส่วนผกผันกับระยะทาง

4) ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร สามารถสรุปได้ว่าในช่วงเวลาสั้น ๆ ΔT อัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน Δq ในช่วง Δx คือ

$$H = \frac{\Delta q}{\Delta t} = -KA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad \text{.....(4.16)}$$

เมื่อ K เป็นสัมประสิทธิ์ของการนำความร้อน (Thermal conductivity) เครื่องหมายลบแสดงว่า ความร้อนจะไหลจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำ ค่าคงที่ K จะขึ้นกับชนิดของสาร แต่ไม่ขึ้นกับขนาดและภาพร่างของวัตถุและสารแต่ละชนิดจะมีค่าการนำความร้อนแตกต่างกัน ในระบบ SI ค่า K มีหน่วยเป็น $W/(m \cdot K)$ จากสมการ (4.16) ถ้า Δx มีค่าน้อยๆ แล้วจะได้

$$H = \frac{dq}{dt} = -KA \frac{dT}{dx} \quad \text{.....(4.17)}$$

dT/dx เรียกว่า เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (Temperature gradient)

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการนำความร้อนของสารบางชนิดที่ $25^\circ C$

สาร	ค่าการนำความร้อน $K [W/m \cdot ^\circ C]$
ทองแดง	397
ตะกั่ว	34.7
อากาศ	0.0234
ฮีเลียม	0.138

(2) การพาและการแผ่รังสีความร้อน (conduction and radiation) การพาความร้อนเป็นกระบวนการถ่ายเทความร้อนที่เป็นผลมาจากมวลสารได้รับความร้อนแล้วมีการเคลื่อนย้ายจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่ง เช่น ระบบทำน้ำร้อน และอากาศร้อน น้ำหรืออากาศที่ถูกบังคับให้เคลื่อนที่ด้วยปั๊มหรือพัดลม ซึ่งลักษณะเช่นนี้เป็นการพาความร้อนด้วยแรงบังคับ แต่ในธรรมชาติการพาความร้อนเกิดจากความแตกต่างของความหนาแน่นของมวลสารในบริเวณที่ร้อนกับเย็น เช่น ของไหลที่ร้อนจะมีความหนาแน่นน้อยกว่าของไหลที่เย็นกว่า การพาความร้อนเป็นกลไกในการผสมผสานมวลอากาศร้อนและอากาศเย็นในบรรยากาศเข้าด้วยกัน จึงเป็นกุญแจสำคัญเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของภูมิอากาศ

การแผ่รังสี วัตถุทุกชนิดจะแผ่รังสีในภาพของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่น เหล็กที่ถูกเผา หรือไส้ของหลอดไฟฟ้า อัตราการแผ่รังสีของวัตถุเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกำลังสี่ของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ตามกฎของสเตฟาน (Stefan's law)

$$P = \sigma A e T^4 \quad \dots(4.18)$$

เมื่อ $P =$ กำลังในการแผ่รังสีของวัตถุ มีหน่วยเป็น W หรือ J/s

$\sigma =$ ค่าคงที่สากล เท่ากับ W/m^2

$A =$ พื้นที่ผิวของวัตถุ มีหน่วยเป็น m^2

$e =$ ค่าคงที่ของการแผ่รังสี (emissivity) มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ทั้งนี้ ขึ้นกับสมบัติของพื้นผิว

$T =$ อุณหภูมิสัมบูรณ์

4.1.3 กระบวนการอุณหพลศาสตร์

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการ มักจะควบคุมตัวแปรที่เกี่ยวข้องอย่างน้อยหนึ่งค่าให้คงที่ จึงเกิดกระบวนการต่าง ๆ ขึ้นดังต่อไปนี้

(1) กระบวนการปริมาตรคงที่ (isometric process) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นโดยปริมาตรของระบบมีค่าคงที่ ในกระบวนการนี้จะไม่มีการเกิดขึ้น (เป็นศูนย์) ถ้าระบบได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นแต่ปริมาตรของระบบยังคงที่ ความร้อนทั้งหมดที่ระบบได้รับจะทำให้พลังงานภายในระบบเพิ่มขึ้น ตัวอย่างของกระบวนการนี้ได้แก่ การผสมของอากาศกับไอของแก๊สโซลีนในกระบอกสูบของเครื่องยนต์ขณะเริ่มจุดระเบิด อุณหภูมิและความดันจะเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใด แต่ ณ ขณะนั้นปริมาตรของกระบอกสูบยังไม่มีเปลี่ยนแปลง หรือแก๊สที่บรรจุอยู่ในถังโลหะปิดสนิท เป็นต้น

เมื่อ V คงที่ ดังนั้น $\int dV = 0$ งานของกระบวนการปริมาตรคงที่ ได้เป็น

$$w = \int PdV = 0 \quad \dots(4.19)$$

(2) กระบวนการความดันคงที่ (isobaric process) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันของระบบมีค่าคงที่ เช่น การต้มน้ำให้เดือดเป็นไอที่ความดันสม่ำเสมอ ในกระบวนการนี้ การถ่ายเทความร้อนและการทำงานจะไม่เป็นศูนย์ โดยงานที่ทำจะเท่ากับผลคูณของความดันกับปริมาตรที่เปลี่ยนไป หรือ $P(V_f - V_i)$

เมื่อ P คงที่ งานของกระบวนการความดันคงที่ ได้เป็น

$$w = P \int_{V_i}^{V_f} dV$$

$$w = P(V_f - V_i) \quad \dots(4.20)$$

(3) กระบวนการอุณหภูมิคงที่ (isothermal process) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิของระบบคงที่ เช่น กระบวนการของแก๊สอุดมคติที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของบอยล์ ($PV =$ ค่าคงที่)

เมื่อ T คงที่ พิจารณาสมการแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$ งานของกระบวนการอุณหภูมิคงที่ ได้เป็น

$$w = \int PdV$$

แทน $P = nRT/V$ จะได้

$$w = \int \frac{nRT}{V} dV$$

เมื่อ nRT เป็นค่าคงที่

$$w = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$= nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{.....(4.21)}$$

$$= 2.303 nRT \log \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{.....(4.22)}$$

กระบวนการอุณหภูมิกงที่ ถ้าเขียนกราฟระหว่างความดันกับปริมาตร จะได้กราฟที่เป็นรูปไฮเปอร์โบลาเรียกว่า เส้นไอโซเทอม (isotherm) ในระหว่างการเกิดกระบวนการอุณหภูมิกงที่พลังงานภายในของระบบจะเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายเทความร้อนและมีการทำงานเกิดขึ้น ตัวอย่างกระบวนการหลอมละลายของน้ำแข็งเมื่อได้รับความร้อน หรือการเดือดของน้ำกลายเป็นไอ

(4) กระบวนการความร้อนคงที่ หรือกระบวนการอะเดียแบติก (adiabatic process) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นโดยไม่มีความร้อนถ่ายโอนเข้าหรือออกจากระบบ หรือเป็นระบบที่มี q เท่ากับศูนย์ เช่น กระบวนการที่เกิดขึ้นกับแก๊สภายในกระบอกสูบที่หุ้มฉนวน หรือระบบที่มีฉนวนหุ้มอย่างดี ระบบที่มีอุณหภูมิต่ำกับอุณหภูมิจึงแวดล้อม เป็นต้น

4.1.4 เอนทัลปี

1) การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี

อุณหเคมี (thermochemistry) การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของความร้อนโดยเฉพาะความร้อนที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือกายภาพ เช่น ความร้อนของการเผาไหม้ ความร้อนของการละลาย ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ เป็นต้น

เอนทัลปี (enthalpy; H) หรือ ความร้อนของปฏิกิริยา เป็นปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าหรือออกจากระบบในกระบวนการที่ความดันคงที่ ซึ่งจะใช้บอกถึงปริมาณความร้อนที่ถูกดูดเข้าไปหรือคายออกมาต่อโมลของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมี รวมทั้งกระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบสิ่งมีชีวิต เอนทัลปีสัมพันธ์กับพลังงานภายใน (internal energy; E หรืออาจใช้สัญลักษณ์ U) ดังสมการ

$$H = E + PV \quad \text{.....(4.23)}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{.....(4.24)}$$

เมื่อ H = เอนทัลปี

E = พลังงานภายในของระบบ

P = ความดัน

V = ปริมาตร

จากสมการ (4.24) เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ (derive) ภายใต้สภาวะความดันคงที่ การวัดการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH) เราจะให้ความหมายของเอนทัลปีของปฏิกิริยา (enthalpy of

reaction) ว่าเป็นความแตกต่างระหว่างเอนทัลปีของสารผลิตภัณฑ์ (H_p) กับเอนทัลปีของสารตั้งต้น (H_R) หรืออาจกล่าวได้ว่า ΔH มีค่าเท่ากับความร้อน (q) ที่ระบบคายหรือดูดกลืนเมื่อเกิดปฏิกิริยานั้นเอง

$$\Delta H = H_p - H_R = q \quad \dots(4.25)$$

ดังนั้น สามารถสรุปได้จากสมการ (4.24) ว่า ΔH มีค่าเท่ากับความร้อนที่ระบบดูดเข้าหรือคายออกเมื่อภายใต้สภาวะความดันคงที่ และหากพิจารณาจากสมการ (4.24) ในกรณีของแข็งและของเหลว ปริมาตรคงที่ หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ๆ (ΔV=0) ดังนั้น ΔH กับ ΔE มีค่าใกล้เคียงกัน จะทำให้เอนทัลปีของปฏิกิริยาและพลังงานภายในมีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก

$$\Delta H = \Delta E \quad \dots(4.26)$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \Delta U = q \quad \dots(4.27)$$

เอนทัลปีของปฏิกิริยาอาจมีค่าเป็นบวกหรือเป็นลบก็ได้ แล้วแต่ชนิดของปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ระบบดูดกลืนความร้อนจากสิ่งแวดล้อม ค่า ΔH มีค่าเป็นบวก ในตรงกันข้ามปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระบบคายความร้อนสู่สิ่งแวดล้อม ค่า ΔH มีค่าเป็นลบ ปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาเคมีวัดได้จากการทดลอง และหน่วยที่ใช้ทั่วไปคือ แคลอรี (cal) และ จูล (J) โดยที่ 1 แคลอรี เท่ากับ 4.184 จูล

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีหนึ่ง ๆ ขึ้นกับสภาวะของสารตั้งต้นและสภาวะของสารผลิตภัณฑ์ ดังนั้นในการกำหนดค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี จึงต้องระบุสถานะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ความดันของแก๊ส ความเข้มข้น และอุณหภูมิด้วยเสมอ เพื่อความสะดวกจึงมีการกำหนดสภาวะมาตรฐาน (standard states) ซึ่งเป็นสภาวะที่ระบบมีความดัน 1 บรรยากาศ (760 mmHg หรือ 101.325 kPa) อุณหภูมิ 25°C (หรือ 298.15 K) ถ้าเป็นสารละลายใช้ความเข้มข้น 1 mol/L และใช้สัญลักษณ์ ° แทนสภาวะมาตรฐาน เช่น ΔH° แทนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่ความดัน 1 atm อุณหภูมิ 25°C ซึ่งเรียกว่า สภาวะเอนทัลปีมาตรฐาน (standard enthalpy) ซึ่งเป็นการกำหนดสภาวะที่เสถียรที่สุดของธาตุเป็นจุดอ้างอิงเท่ากับศูนย์

สมมติให้คาร์บอน (แกรไฟต์) 1 โมล ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน 1 โมล ให้คาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล เป็นผลิตภัณฑ์ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25°C จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และความร้อนถูกคายออกมาวัดได้ 94.05 kcal



การเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีในกรณีที่จะแสดงว่ามีความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง เรียกว่า สมการอุณหเคมี (thermochemical equation) เราต้องระบุสถานะของสารทุกสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น คาร์บอนที่เข้ามาทำปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็ง ออกซิเจน และ CO₂ มีสถานะเป็นแก๊ส และความร้อนที่คายออกมานำมาบวกทางขวามือของสมการเคมี แต่ในทางตรงกันข้าม ถ้าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ความร้อนที่ดูดเข้าไปจะบวกทางซ้ายมือของสมการเคมี แต่ถ้าต้องการเขียนแยกความร้อนต่างหากจากสมการเคมี ความร้อนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาข้างต้น ซึ่งเป็นความร้อนที่คายออกมา จะมีเครื่องหมายเป็นลบ ดังนี้

$$\Delta H = -94.05 \text{ kcal}$$

ตัวอย่างแสดงปฏิกิริยาดูดความร้อน คือดังนี้



เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

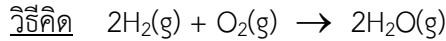
ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

ซึ่งความร้อนที่ถูกดูดเข้าไปเขียนบวกไว้ทางซ้ายมือ

$$\Delta H = 43.4 \text{ kcal}$$

ตัวอย่าง 4.5 นำแก๊ส H_2 2 mol และแก๊ส O_2 1 mol ทำปฏิกิริยาที่ 100°C และความดัน 1 atm เกิดผลิตภัณฑ์ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 2 mol ที่สภาวะเดียวกันนี้ พบความร้อนคายออกมา 484.5 kJ จงคำนวณ ΔH ต่อโมล และ ΔE ต่อโมล



ที่ความดันคงที่ $\Delta H = -484.5 \text{ kJ}$

ดังนั้น ความร้อนของปฏิกิริยาต่อการเกิด H_2O ต่อ 2 mol = -484.5 kJ

ความร้อนของปฏิกิริยาต่อการเกิด H_2O ต่อ 1 mol = $-484.5 \text{ kJ}/2 = -242.2 \text{ kJ}$

จากสมการ (4.24)

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta E + P\Delta V \\ &= \Delta E + P\Delta(V_2 - V_1)\end{aligned}$$

คำนวณ V_1 ของผลิตภัณฑ์ จะได้ $3 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 67.2 \text{ L}$

คำนวณ V_2 ของผลิตภัณฑ์ จะได้ $2 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 44.8 \text{ L}$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta E + (1 \text{ atm})(44.8 \text{ L} - 67.2 \text{ L}) \\ &= \Delta E + (1 \text{ atm})(-22.4 \text{ L})\end{aligned}$$

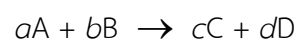
$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H + 22.4 \text{ L}\cdot\text{atm} \\ &= \Delta H + (22.4 \text{ L}\cdot\text{atm})(101.3 \text{ J/L}\cdot\text{atm}) \\ &= -484.5 \text{ kJ} + 2.269 \text{ kJ} \\ &= -482.2 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ดังนั้น พลังงานภายในของปฏิกิริยาต่อการเกิด H_2O ต่อ 2 mol = -482.2 kJ

พลังงานภายในของปฏิกิริยาต่อการเกิด H_2O ต่อ 1 mol = -241.1 kJ

2) เอนทัลปีของชนิดปฏิกิริยาเคมี

เอนทัลปีของปฏิกิริยา หรือความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH_{rxn}) มีค่าเท่ากับความร้อนของปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะความดันคงที่ ซึ่งคำนวณได้จากเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิด (heat of formation; ΔH_f°) ของแต่ละโมเลกุลในปฏิกิริยาเคมี จากสมการ



$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum m\Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reactants}) \quad \dots(4.28)$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [c\Delta H_f^\circ(\text{C}) + d\Delta H_f^\circ(\text{D})] - [a\Delta H_f^\circ(\text{A}) + b\Delta H_f^\circ(\text{B})] \quad \dots(4.29)$$

จากสมการข้างต้น จะเห็นได้ว่าค่า $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ เป็นผลต่างระหว่างผลรวมของผลคูณจำนวนโมลกับค่า H_f° ของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด กับผลรวมของผลคูณจำนวนโมลกับค่า ΔH_f° ของสารตั้งต้นทั้งหมด โดยความร้อนของปฏิกิริยามักจะเรียกเป็นชื่อเฉพาะตามชนิดของปฏิกิริยา

(1) เอนทัลปีของการเผาไหม้ (heat of combustion; ΔH_c) คือ ความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาที่สาร 1 โมลทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้วได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ/หรือน้ำเป็นสารผลิตภัณฑ์ เช่น



สังเกตว่าปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (ΔH ติดลบ) เสมอ

(2) เอนทัลปีของการเกิด (heat of formation; ΔH_f) คือ ความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบ 1 โมลจากธาตุมูลฐานในธรรมชาติ (เช่น $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{s})$, $\text{S}_8(\text{s})$, $\text{P}_4(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{s})$ เป็นต้น) ที่รวมตัวกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป เช่น



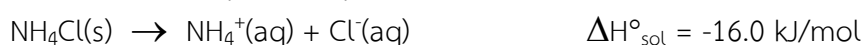
ข้อสังเกตสำหรับปฏิกิริยาการเกิด $\text{CO}_2(\text{g})$ มีพลังงานความร้อนเท่ากับปฏิกิริยาการเผาไหม้ $\text{C}(\text{s})$ เพราะการเผาไหม้ $\text{C}(\text{s})$ 1 โมล กับ $\text{O}_2(\text{g})$ ซึ่งเป็นธาตุมูลฐานในธรรมชาติจะทำให้เกิด $\text{CO}_2(\text{g})$ 1 โมล ค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดของสารบางชนิดดูได้จากตารางภาคผนวก

ตารางที่ 4.4 ค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดที่ 298 K

Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetylene	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.7	Hydrogen chloride	$\text{HCl}(\text{g})$	-92.30
Ammonia	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.19	Hydrogen fluoride	$\text{HF}(\text{g})$	-268.60
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.0	Hydrogen iodide	$\text{HI}(\text{g})$	25.9
Calcium carbonate	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207.1	Methane	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.80
Calcium oxide	$\text{CaO}(\text{s})$	-635.5	Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.6
Carbon dioxide	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	Propane	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103.85
Carbon monoxide	$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	Silver chloride	$\text{AgCl}(\text{s})$	-127.0
Diamond	$\text{C}(\text{s})$	1.88	Sodium bicarbonate	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-947.7
Ethane	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68	Sodium carbonate	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130.9
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277.7	Sodium chloride	$\text{NaCl}(\text{s})$	-410.9
Ethylene	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52.30	Sucrose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-2221
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1273	Water	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8
Hydrogen bromide	$\text{HBr}(\text{g})$	-36.23	Water vapor	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8

หมายเหตุ. จาก *Chemistry: The Central Science* (p. 187), by T.L. Brown et al., 2017, Pearson Education, Inc.

(3) เอนทัลปีของสารละลาย (heat of solution; ΔH_{sol}) คือ ความร้อนที่ระบบดูดเข้าไปหรือคายออกมาเมื่อสาร (ตัวละลาย) 1 โมล ละลายน้ำปริมาณมาก ๆ (infinite dilution) เอนทัลปีของสารละลายเป็นได้ทั้งบวกและลบ เนื่องจากสารบางชนิดละลายน้ำแล้วคายความร้อนออกมา ทำให้ ΔH มีค่าติดลบ และมีสารบางชนิดที่ละลายน้ำแล้วดูดความร้อน ซึ่งให้ค่า ΔH เป็นบวก เช่น



(4) เอนทัลปีจากการเปลี่ยนสถานะ (latent heat) กระบวนการเปลี่ยนสถานะไม่ใช่การเปลี่ยนแปลงทางเคมี เพราะไม่มีสารใหม่เกิดขึ้น แต่มักจะเป็นกระบวนการที่เกิดร่วมกับปฏิกิริยา

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmu.ac.th

เคมีด้วย เช่น ปฏิกิริยาระหว่างน้ำ (ของเหลว) กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูง น้ำจะต้องมีการเปลี่ยนสถานะเป็นไอน้ำก่อนเข้าทำปฏิกิริยา เป็นต้น ซึ่งโดยปกติ กระบวนการเปลี่ยนสถานะเกี่ยวข้องกับความร้อน หากมีการเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง \rightarrow ของเหลว \rightarrow แก๊ส จะเป็นกระบวนการดูดความร้อน แต่หากเป็นกระบวนการที่เกิดตรงกันข้าม จากแก๊ส \rightarrow ของเหลว \rightarrow ของแข็งจะเป็นกระบวนการคายความร้อน

กระบวนการเปลี่ยนสถานะถือเป็นกระบวนการอุณหภูมิกงที่ ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ ณ จุดเดือด หรือจุดหลอมเหลวของสารนั้น และสามารถเขียนกระบวนการในลักษณะที่คล้ายกับสมการเคมีได้ โดยสังเกตจากสถานะของสารตั้งต้นว่าเปลี่ยนสถานะไปอยู่รูปใด เช่น



ΔH_{vap} และ ΔH_{fus} แทนความร้อนของกระบวนการกลายเป็นไอ (heat of vaporization) และความร้อนของกระบวนการหลอมเหลว (heat of fusion) ของสาร ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิจุดเดือดและจุดหลอมเหลว ตามลำดับ

3) การหาค่าความร้อนของระบบของปฏิกิริยาเคมี

ความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา (ΔH_{rxn}) มีวิธีการหาได้หลายวิธี

(1) พิจารณาจากประเภทของปฏิกิริยา

การพิจารณาประเภทของปฏิกิริยาแล้วเปิดดูค่าความร้อนของกระบวนการจากตารางสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารประกอบ วิธีการนี้ใช้ได้กับปฏิกิริยาเฉพาะบางปฏิกิริยาเท่านั้น โดยการพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นปฏิกิริยาประเภทใด เช่น

- ปฏิกิริยาการเผาไหม้ ดูว่าสารเกิดปฏิกิริยากับ O_2 แล้วได้สารผลิตภัณฑ์เป็น CO_2 และ H_2O
- ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบ ดูว่าสารตั้งต้นเป็นธาตุมูลฐานในธรรมชาติแล้วเกิดเป็นสารประกอบ 1 ชนิด
- ปฏิกิริยาการละลาย ดูว่าเป็นสารไอออน 1 ชนิดละลายน้ำ แล้วแตกตัวเป็นไอออน
- กระบวนการเปลี่ยนสถานะของสาร

เช่น ปฏิกิริยา $6\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐาน (1 atm, 25°C) พิจารณาสารตั้งต้นพบว่าเป็นธาตุมูลฐานในธรรมชาติทำปฏิกิริยากัน แล้วเกิดเป็นสารประกอบ $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเป็นชนิดปฏิกิริยาการเกิด $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ จากตาราง ค่า ΔH°_f ของ $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ ได้ค่าเท่ากับ $+82.93 \text{ kJ/mol}$ ดังนั้น ค่าความร้อนของปฏิกิริยาดังกล่าวนี้คือ $\Delta H^\circ_f = +82.93 \text{ kJ/mol}$

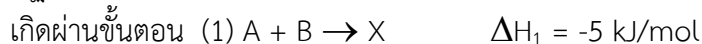
ข้อสังเกต

1) ค่า ΔH°_f ของธาตุมูลฐานในธรรมชาติมีค่าเท่ากับ 0 เช่น $\Delta H^\circ(\text{O}_2)$, $\Delta H^\circ(\text{C, graphite})$

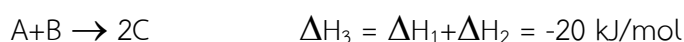
- 2) เครื่องหมายของ ΔH จะบอกว่าปฏิกิริยานั้นดูด (+) หรือคายความร้อน (-)
- 3) ถ้ากลับข้างของสมการเครื่องหมายของ ΔH จะเปลี่ยนเป็นตรงกันข้าม
- 4) ถ้าเอาตัวเลขใดมาคูณหรือหารทั้งสมการเคมีต้องทำกับค่า ΔH ด้วย
- 5) ค่า ΔH อาจมีหน่วยเป็น kJ/mol หรือ kJ ได้ โดยต้องเข้าใจว่าเป็นความร้อนของปฏิกิริยาที่เทียบต่อ 1 หน่วยโมลของสารใด เช่น ถ้าเป็นค่า ΔH_f° จะเทียบต่อ 1 โมล สารประกอบที่เกิดขึ้น ถ้าเป็นค่า ΔH_c° จะเทียบต่อ 1 โมลสารประกอบที่ถูกเผาไหม้ เป็นต้น
- 6) ค่าที่ได้จากตารางเป็น ΔH° ที่สภาวะมาตรฐาน ถ้าต้องการหา ΔH ณ สภาวะอุณหภูมิอื่น มีวิธีการคำนวณเฉพาะ

(2) การคำนวณโดยใช้กฎของเฮสส์

กฎของเฮสส์ (Hess's law) กล่าวว่า การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะมีค่าคงที่เสมอไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดเพียงขั้นตอนเดียวหรือเกิดผ่านขั้นตอนต่าง ๆ หลายขั้นตอนก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา (ΔH) เป็นฟังก์ชันสถานะจึงไม่ขึ้นกับเส้นทางหรือขั้นตอน กลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นไม่ว่าปฏิกิริยาจะเกิดผ่านขั้นตอนใดก็ตาม ผลสุดท้ายจะมีค่า ΔH เท่าเดิม เช่น

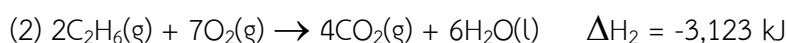
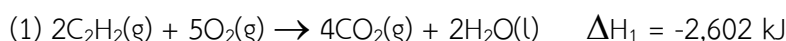


เมื่อรวมทุกขั้นตอนเข้าด้วยกัน โดยนำขั้นตอน (1)+(2) จะได้

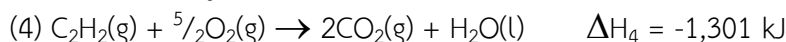


จะเห็นว่าค่า ΔH ที่ได้จากการคำนวณผ่านหลาย ๆ ขั้นตอนมีค่าเท่ากับค่า ΔH ของปฏิกิริยา

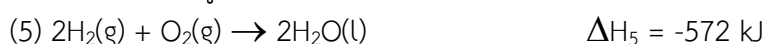
ตัวอย่างที่ 4.6 จงหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา $C_2H_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ จากสมการเคมีที่กำหนดให้ต่อไปนี้



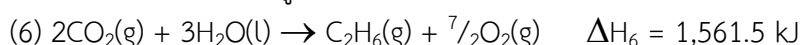
วิธีคิด นำสมการ (1) มาคูณด้วย $\frac{1}{2}$ จะได้



นำสมการ (3) มาคูณด้วย 2 จะได้



กลับข้างสมการ (2) แล้วคูณด้วย $\frac{1}{2}$ จะได้



รวมทุกขั้นตอน โดยนำสมการ (4)+(5)+(6) จะได้



ค่าความร้อนของปฏิกิริยา $\Delta H = (-1,301) + (-572) + 1561.5 = -311.5 \text{ kJ}$

(3) การคำนวณโดยใช้สูตร

ปฏิกิริยาเคมีใด ๆ สามารถคำนวณหาค่า ΔH° ได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ ΔH_f° ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ดังนี้

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{ผลิตภัณฑ์}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{สารตั้งต้น}) \quad \dots(4.30)$$

เมื่อ $\sum \Delta H_f^\circ (\text{ผลิตภัณฑ์}) =$ ผลรวมของ H_f° ของสารผลิตภัณฑ์ทุกตัวในปฏิกิริยา
 $\sum \Delta H_f^\circ (\text{สารตั้งต้น}) =$ ผลรวมของ H_f° ของสารตั้งต้นทุกตัวในปฏิกิริยา

ตัวอย่าง 4.7 จงหาค่า ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
วิธีคิด จากตารางสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารประกอบได้ข้อมูลดังนี้

$\text{CH}_4(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = -74.85 \text{ kJ/mol}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = -241.83 \text{ kJ/mol}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = -235.31 \text{ kJ/mol}$
$\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_f^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$

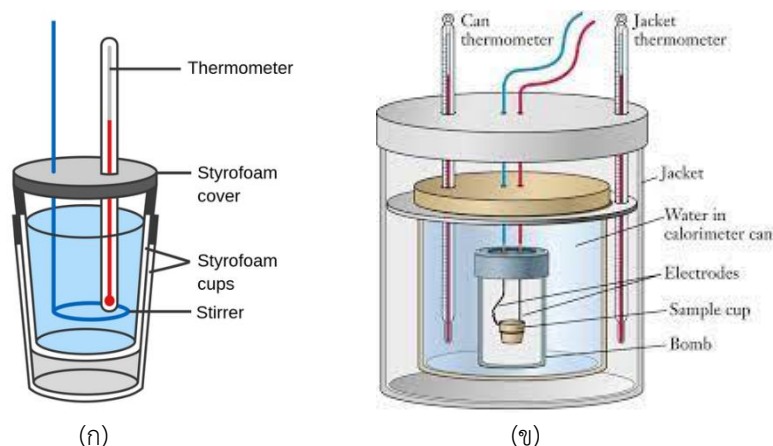
$$\begin{aligned} \text{จากสมการ (4.20)} \quad \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{ผลิตภัณฑ์}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{สารตั้งต้น}) \\ &= [\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2)] - [2\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(-235.31) + (2 \times 0)] - [2 \times (-74.85) + (-241.83)] \\ &= +156.22 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

แสดงว่าปฏิกิริยาดังกล่าวนี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน

(4) การหาค่าความร้อนด้วยแคลอริมิเตอร์

การวัดความร้อนเป็นเทคนิคหนึ่งที่ทำให้ค่าแน่นอนในทางอุณหเคมี แคลอริมิเตอร์ (calorimeter) เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าความร้อนที่คายออกมาหรือถูกดูดเข้าไปโดยปฏิกิริยา โดยส่วนมากที่นิยมใช้คือให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในภาชนะที่บรรจุสาร (reaction chamber) ซึ่งล้อมรอบด้วยน้ำที่ทราบน้ำหนักที่บรรจุอยู่ในภาชนะที่เป็นฉนวน (ดังภาพที่ 4.9) แล้วทำการวัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปด้วยเทอร์โมมิเตอร์ ผลคูณของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และความจุความร้อนของน้ำทั้งหมดและแคลอริมิเตอร์จะเท่ากับความร้อนที่คายออกมา ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นสมบูรณ์และรวดเร็วเท่านั้น จึงจะเหมาะสมสำหรับการวัดค่าความร้อนของปฏิกิริยา สำหรับการวัดค่า ΔH ของปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งตัวทำปฏิกิริยาต้องเป็นสารบริสุทธิ์ และสามารถวิเคราะห์ผลของปฏิกิริยาได้ ปฏิกิริยาการสันดาปจะมีประโยชน์มากที่สุด การเผาไหม้สารประกอบที่มีองค์ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีแก๊สมากเกินพอมักจะถูกนำมาใช้เสมอ เพราะจะทำให้เกิด CO_2 และ H_2O ได้ดี

เอนทัลปีของการสันดาปจะนิยมหาโดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า บอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter) สารตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักจะใส่ไว้ในจานหรือถ้วยภายในบอมบ์ซึ่งเป็นที่ให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้น และภายในบอมบ์จะบรรจุด้วยแก๊สออกซิเจนในปริมาณที่มากเกินพอ เมื่อเริ่มต้นปฏิกิริยาตอนนี้ปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้นจะให้ปริมาณความร้อนออกมาและรวดเร็ว ปริมาณความร้อนนี้หาได้จากอุณหภูมิของน้ำรอบ ๆ แคลอริมิเตอร์ที่เพิ่มขึ้น บอมบ์แคลอริมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาการเผาไหม้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งการศึกษานี้จะอยู่บนพื้นฐานของกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์



ภาพที่ 4.9 เครื่องมือวัดค่าความร้อน (ก) แคลอริมิเตอร์ และ (ข) บอมบ์แคลอริมิเตอร์

สรุปท้ายบทเรียน

อุณหพลศาสตร์หรืออุณหเคมีเป็นสาขา/แขนงวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานในปฏิกิริยาเคมี โดยอาศัยกฎอนุรักษ์มวล และกฎอนุรักษ์พลังงาน ระบบเป็นส่วนหนึ่งของสสารที่เรากำลังสนใจที่จะศึกษาทำความเข้าใจ และมีขอบเขตของระบบที่ชัดเจน ส่วนสิ่งแวดล้อมเป็นบริเวณอื่นที่เราใช้ในการสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในระบบ โดยที่ระบบจำแนกเป็นระบบเปิด ระบบ และระบบโดดเดี่ยวกระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วระบบมีการให้พลังงานกับสิ่งแวดล้อม เรียกว่ากระบวนการแบบคายความร้อน ส่วนกระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วระบบมีการรับพลังงานจากสิ่งแวดล้อม เรียกว่ากระบวนการแบบดูดความร้อน นอกจากนี้ยังจำแนกกระบวนการที่เกิดขึ้นเป็นกระบวนการปริมาตรคงที่ ความดันคงที่ อุณหภูมิคงที่ หรือความร้อนคงที่ ฟังก์ชันสถานะคือปริมาณต่าง ๆ ที่ใช้บอกสถานะของระบบ ที่ถูกกำหนดโดยสมบัติของระบบ เช่น ความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร พลังงานภายใน เอนทัลปี พลังงานอิสระกิบส์ และเอนโทรปี โดยที่สถานะหนึ่ง ๆ สมบัติของระบบจะคงที่ หากมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเพียงอย่างใดอย่างหนึ่งจะถือว่าระบบมีการเปลี่ยนแปลงไปสู่สถานะใหม่ทันที งานเป็นผลที่เกิดจากแรงกระทำต่อวัตถุและทำให้วัตถุเคลื่อนที่ไปได้ระยะทางหนึ่ง โดยขนาดของงานจะมีค่าเท่ากับผลคูณของแรงกับระยะทางที่เคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกันกับแรง ความร้อนเป็นพลังงานที่สามารถถ่ายโอนผ่านของเขตของระบบได้ เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม โดยมีทิศทางในการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า หน่วยของปริมาณความร้อนที่ใช้กันทั่วไปคือ แคลอรี (cal) ซึ่งเป็นปริมาณความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิของน้ำที่มีมวลหนัก 1 g มีอุณหภูมิเพิ่มจาก 14.5°C ไปเป็น 15.5°C โดยที่สารแต่ละชนิดต้องการปริมาณพลังงานความร้อนไม่เท่ากัน ความจุความร้อนจำเพาะ เป็นปริมาณความร้อนที่ทำให้สารมวล 1 หน่วย มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1°C ความร้อนแฝงเป็นปริมาณความร้อนที่ทำให้สารเปลี่ยนสถานะ โดยที่อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลงในขณะที่สารกำลังเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนของกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้น ณ สถานะความดันคงที่ เรียกว่า การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH) ซึ่งสำหรับปฏิกิริยาคายความร้อน ค่า ΔH จะมีเครื่องหมายลบ ส่วนปฏิกิริยาดูดความร้อน ค่า ΔH จะมีเครื่องหมายบวก การคำนวณค่า ΔH ทำได้หลายวิธี ได้แก่ การจำแนกประเภทปฏิกิริยาแล้วดูค่าจากตารางแสดงสมบัติทางอุณหเคมีของสารประกอบ ซึ่งใช้ได้เฉพาะที่สภาวะมาตรฐาน (25°C และ 1 atm) เท่านั้น การ

คำนวณโดยใช้กฎของเฮสส์ ซึ่งจะต้องทราบค่า ΔH ของขั้นตอนย่อย ๆ ของปฏิกิริยาแล้วนำมารวมกันแบบพีชคณิต การคำนวณโดยใช้สูตรซึ่งต้องอาศัยความร้อนจากปฏิกิริยาการเกิดที่สภาวะมาตรฐานของสารประกอบทุกชนิดในปฏิกิริยา และการคำนวณโดยอาศัยค่าพลังงานพันธะ (ไม่ได้อธิบายในหน่วยนี้) โดยใช้หลักการของสารตั้งต้นต้องแตกพันธะ (ปฏิกิริยาคูดพลังงาน) จนอยู่ในสภาพอะตอมที่เป็นแก๊สแล้วจึงเกิดการสร้างพันธะ (ปฏิกิริยาคายพลังงาน) จนได้สารผลิตภัณฑ์

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 4.1
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- จงเปลี่ยนอุณหภูมิ 300°C ให้อยู่ในหน่วย K
- จงเปลี่ยนปริมาณความร้อน 100 cal ให้อยู่ในหน่วย kJ
- จงหาพลังงานความร้อนที่ทำให้เหล็กมวล 300 กรัม ที่อุณหภูมิ 0°C มี อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 30°C (กำหนดค่าความจุความร้อนจำเพาะของเหล็กเท่ากับ $450\text{ J/kg}\cdot\text{K}$)
- ให้พลังงานความร้อนแก่น้ำแข็ง (0°C) มวล 2 kg เป็นปริมาณเท่าไรเพื่อให้ น้ำแข็ง กลายเป็นน้ำและ เหลือน้ำแข็ง 0.5 kg ให้ความร้อนแฝงจำเพาะของน้ำแข็ง 336 kJ/kg
- วัตถุหนึ่งมีมวล 1 kg เมื่อให้ความร้อนกับวัตถุนี้ด้วยอัตราคงที่ 1 kJ/s เป็นเวลา 5 นาที พบว่า อุณหภูมิของวัตถุเปลี่ยนจากตอนเริ่มต้น 100°C ไปเป็น 200°C จงหาว่าความจุความร้อนจำเพาะ ของวัตถุนี้มีค่าเท่าใดในหน่วย $\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$
- ถ้าต้องการทำให้น้ำแข็ง 1 g ที่อุณหภูมิ -10°C กลายเป็นไอน้ำที่ 100°C หมด จะต้องใช้ปริมาณ ความร้อนเท่าใด เมื่อกำหนด c น้ำแข็งเท่ากับ $0.5\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ น้ำเท่ากับ $1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ และความร้อน แฝงของการหลอมเหลวเท่ากับ 80 cal/g ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอเท่ากับ 540 cal/g และ 1 cal เท่ากับ 4.18 J
- ต้องการทำให้น้ำแข็ง 1 kg อุณหภูมิ -10°C เปลี่ยนเป็นน้ำ 10°C ต้องใช้พลังงานความร้อนเท่าใด กำหนด ค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำแข็ง $2.1\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ ค่าความร้อนแฝงจำเพาะการ หลอมเหลวของน้ำ 333 kJ/kg ค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ $4.2\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$
- หย่อนน้ำแข็ง 100 g ลงในน้ำ 1 L อุณหภูมิ 60°C ซึ่งบรรจุในกระป๋องทองแดงมวล 100 g จงหา อุณหภูมิสุดท้ายของของผสมความจุความร้อนจำเพาะทองแดง $0.1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ ความจุความร้อน จำเพาะน้ำแข็ง $0.5\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ ความร้อนแฝงจำเพาะน้ำแข็ง 80 cal/g
- น้ำเดือด 200 g ผสมกับน้ำแข็ง 100 g ที่ -5°C จงหาอุณหภูมิผสมกำหนด ความร้อนแฝงและความจุ ความร้อนจำเพาะน้ำแข็งเท่ากับ 80 cal/g และ $0.5\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ ค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ เท่ากับ $1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$
- คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาที่ 298 K

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeO}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g})$$
กำหนด $\Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824.2\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f(\text{NH}_3) = -46.1\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f(\text{FeO}) = -266.3\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -285.8\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f(\text{N}_2) = 0\text{ kJ/mol}$
- ปฏิกิริยาการเผาไหม้มีเทน (C₁₂H₂₂O₁₁) ที่ความดัน 1 bar อุณหภูมิ 298 K คายความร้อน ออกมา $5,647\text{ kJ/mol}$ จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิด เมื่อกำหนด $\Delta H_f\text{ CO}_2(\text{g}) = -393.5\text{ kJ/mol}$ $\Delta H_f\text{ H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.8\text{ kJ/mol}$

เอกสารอ้างอิง

- ปริญญา อรุณวิสุทธิ. (2553). *เทอร์โมไดนามิกส์เคมีเบื้องต้น*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วีทิต วรรณเลิศลักษณ์. (2560, 21 มิถุนายน). *ทฤษฎีเทอร์โมไดนามิกส์*.
<https://www.scimath.org/lesson-physics/item/7240-2017-06-11-14-22-46>
- สำนักพัฒนาทรัพยากรบุคคลด้านพลังงาน. (2004). *ความร้อนเบื้องต้น*. http://www2.dede.go.th/bhrd/old/file_handbook.html
- Atkins, P.W. (1994). *Physical Chemistry* (5th ed.). Oxford University Press
- Brown, L.S., & Holme, T.A. (2018). *Chemistry for Engineering Students* (4th ed.). Thomson Brook Cole.
- Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Murphy, C.J., Woodward, P.M. & Stoltzfus, M.W. (2017). *Chemistry: The Central Science* (14th ed.). Pearson Education, Inc.
- Bomb Calorimetry*. (n.d.). Chemistry 301. <https://ch301.cm.utexas.edu/thermo/#thermochemistry/bomb-calorim.html>
- Engel, T. & Reid, P. (2021). *Physical Chemistry Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics* (4th ed.). Pearson Education.
- Enthalpy*. (n.d.). <https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1045/enthalpy.html>
- Farooq, U. (2022, March 13). *Zeroth Law of Thermodynamics a Very Important Concept*. Engineerocity. <https://www.engineerocity.com/zeroth-law-of-thermodynamics/>
- Hess's Law*. (n.d.). <https://www.youtube.com/watch?v=4qgV4RwYrf4>
- Introduction to the First Law*. (n.d.). Chemistry301. <https://ch301.cm.utexas.edu/thermo/#first-law/firstlaw-all.php>
- Lim, A. (2019, Jan 14). *What Is the Zeroth Law of Thermodynamics?* ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/zeroth-law-of-thermodynamics-4177952>
- Revine, I.N. (2009). *Physical Chemistry* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Silberberg, M.S. (2013). *Principle of General Chemistry* (3rd ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Silberberg, M.S. & Amateis, P.G. (2021). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (9th ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Thermodynamics*. (n.d.) Mechanical Engineering. <http://www.mechanical-engineeringbd.com/search/label/Thermodynamics?&max-results=7>
- Yunus, A. & Cengel, M. A. (2005). *In Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 9

หน่วยที่ 4 อุณหพลศาสตร์

บทเรียนที่ 4.2 กฎทางอุณหพลศาสตร์

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจและคำนวณเกี่ยวกับกฎทางอุณหพลศาสตร์

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. อธิบายกฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์
2. อธิบายกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์
3. อธิบายกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์
4. อธิบายกฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. เอกสารคำสอน วิชาเคมี 2
2. เอกสาร powerpoint
3. https://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=11425
4. <https://www.facebook.com/chemographics>
5. <https://www.slideshare.net/woravith>

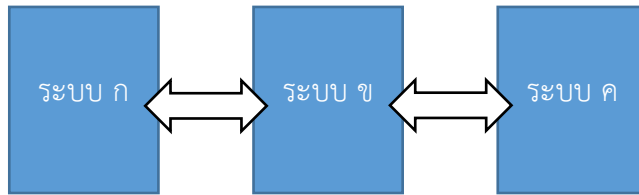
การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

บทเรียนที่ 4.2 กฎทางอุณหพลศาสตร์

4.2.1 กฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์

กฎข้อที่ศูนย์กล่าวว่า หากเรามีระบบ (หรือวัตถุ) อยู่ 3 ระบบ เช่น ระบบ ก ข และ ค แล้วระบบทั้งสามนี้สัมผัสกันอยู่และสามารถถ่ายเทความร้อนไปมาระหว่างกันได้ ดังภาพที่ 4.10 ถ้าหากว่าระบบ ก กับระบบ ข อยู่ในสภาวะสมดุลกันทางความร้อน (มีความร้อนเท่ากัน) และ ระบบ ข กับระบบ ค อยู่ในสภาวะสมดุลกันทางความร้อนเช่นกัน นั้นย่อมาหมายความว่า ระบบ ก กับ ระบบ ค อยู่ในสภาวะสมดุลกันทางความร้อนเหมือนกัน จึงเรียกกฎข้อที่ศูนย์ว่าเป็นสมดุลความร้อนกับอุณหภูมิตั้ง



ภาพที่ 4.10 ภาวะสมดุลของระบบตามกฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์

กฎข้อนี้จริง ๆ แล้วเป็นแนวคิด ซึ่งที่เป็นที่มาของการสร้างเทอร์โมมิเตอร์ หลักการง่าย ๆ ของเทอร์โมมิเตอร์ สมมติให้เป็นระบบ ข นำไปสัมผัสแล้วเกิดสมดุลทางความร้อนกับระบบ ก ทำให้เราสามารถบอกได้ว่าระบบ ก มีพลังงานความร้อนปริมาณใด โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของสารที่อยู่ภายในเทอร์โมมิเตอร์ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะพิจารณาการขยายตัวของปรอท หรือ แอลกอฮอล์ ซึ่งตัวแปรที่เรากำหนดขึ้นเพื่อบ่งบอกถึงปริมาณของพลังงานก็คืออุณหภูมิ ดังนั้น จากกฎข้อศูนย์จะทำให้บอกได้ว่า ถ้าเรานำเทอร์โมมิเตอร์ไปสัมผัสแล้วเกิดสมดุลทางความร้อนกับระบบอื่น เช่น ระบบ ค แล้ว สารที่อยู่ภายในเทอร์โมมิเตอร์เกิดการขยายตัวเท่ากัน แสดงว่าระบบ ก และ ค มีพลังงานเท่ากัน ดังนั้นเมื่อนำทั้งสองระบบมาสัมผัสกันจะไม่ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน

อุณหภูมิตั้ง คือ คุณสมบัติ หรือตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญมากทางอุณหพลศาสตร์ เพราะว่าเป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงปริมาณพลังงานของระบบ รวมไปถึงบ่งบอกทิศทางการไหลของพลังงาน ซึ่งจะไหลจากระบบที่มีพลังงานสูงไปยังพลังงานต่ำ

4.2.2 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

แนวคิดของกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ (the first law of thermodynamics) เกี่ยวข้องโดยตรงกับกฎของการอนุรักษ์พลังงาน (conservation of energy) ซึ่งกล่าวว่า “ในกระบวนการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ นั้น พลังงานจะไม่ถูกสร้างขึ้นใหม่และไม่มีสูญหายไป แต่สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปอื่นได้” กฎข้อที่หนึ่งจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกิดขึ้นภายในระบบต่าง ๆ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทั้งทางเคมีและทางกายภาพ พลังงานทั้งหมดในเอกภพเป็นค่าคงตัว พลังงานไม่สูญหายแต่เปลี่ยนรูปกันไปมาได้ เช่น พลังงานความร้อนเปลี่ยนไปเป็นพลังงานกล พลังงานจลน์เป็นพลังงานไฟฟ้าหรือพลังงานเคมี เป็นต้น

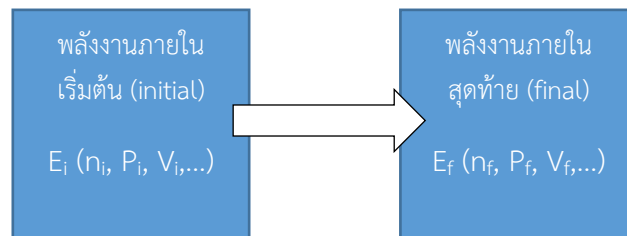
ดังนั้นเมื่อพิจารณาการถ่ายโอนพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมแล้ว จะพบว่าพลังงานรวมของระบบกับสิ่งแวดล้อมจะมีค่าคงที่ เช่น ในกระบวนการที่ระบบได้รับพลังงานจากสิ่งแวดล้อมนั้น ปริมาณพลังงานที่ระบบได้รับจะเท่ากับปริมาณพลังงานที่สิ่งแวดล้อมสูญเสีย โดยสามารถเขียนเป็น

สมการแสดงการถ่ายโอนพลังงานของระบบใด ๆ ได้เป็นพลังงานรวมในระบบที่เปลี่ยนแปลงเท่ากับผลต่างของพลังงานที่เข้าสู่ระบบกับพลังงานที่ออกจากระบบ

ในการอธิบายกฎข้อนี้จะมีการกำหนดตัวแปรอีกหลายชนิดขึ้นมา ซึ่งได้แก่ พลังงานภายใน (internal energy, E) ความร้อน (heat, q) งาน (work, w) เอนทัลปี (enthalpy, H) และความจุความร้อน (heat capacity, C)

ในทางอุณหพลศาสตร์นั้น เรากำหนดให้พลังงานทั้งหมดของระบบเรียกว่าพลังงานภายใน (E) ซึ่งค่าของพลังงานภายในขึ้นอยู่กับค่าตัวแปรต่าง ๆ เช่น จำนวนโมล (n) ความดัน (P) ปริมาตร (V) อุณหภูมิ (T),... ซึ่งเราสามารถเขียนแทนด้วยเทอม E(n, P, V,...) ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรเหล่านี้ โดยการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในเป็นความแตกต่างระหว่างพลังงานภายในสุดท้าย (E_f) ต่อพลังงานภายในเริ่มต้น (E_i) ดังภาพที่ 4.11

$$\Delta E = (E_f - E_i) \quad \text{.....(4.31)}$$



ภาพที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน

จากสมการ (4.31) ถ้า ΔE เป็นลบหมายความว่าพลังงานภายในสุดท้ายต่ำกว่าพลังงานภายในเริ่มต้น แสดงว่าพลังงานไหลออกจากระบบ (หรือระบบคายพลังงาน) ในทางตรงกันข้าม ถ้า ΔE เป็นบวก แสดงว่าพลังงานไหลเข้าระบบ (หรือระบบดูดพลังงาน)

$\Delta E < 0$ พลังงานไหลออกจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม

$\Delta E > 0$ พลังงานไหลจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบ

$q > 0$ ความร้อนไหลออกจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม (คายความร้อน)

$q < 0$ ความร้อนไหลจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบ (ดูดความร้อน)

$w > 0$ งานเข้าสู่ระบบ (ระบบทำงาน)

$w < 0$ งานออกจากระบบ (สิ่งแวดล้อมทำงาน)

หลักการสำคัญของกฎข้อที่หนึ่ง คือการเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔE) จะเกิดขึ้นในลักษณะที่ทำให้เกิดงาน หรือเกิดความร้อน หรือเกิดทั้งสองอย่างพร้อม ๆ กัน เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทีละน้อย (differential) เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังสมการดิฟเฟอเรนเชียล ดังนี้

$$dE = dq + dw \quad \text{.....(4.32)}$$

เมื่อ E = การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบ

q = ความร้อนที่ระบบได้รับ

w = งานที่กระทำกับระบบ = $-P\Delta V$

เนื่องจากงานที่เกิดขึ้นมีได้หลายแบบขึ้นกับระบบที่เราสนใจ แต่งานที่เราสนใจศึกษาในที่นี้จะเกี่ยวข้องกับ การขยายตัวของระบบ (ปริมาตร; V) ที่ความดันคงที่ ซึ่งงานที่เกิดขึ้นคือ

$$dw = -PdV \quad \text{.....(4.33)}$$

เมื่อ dV = การเปลี่ยนแปลงปริมาตรทีละน้อย

P = ความดันภายนอก (มีค่าเท่ากับความดันภายในของระบบ สำหรับกระบวนการผันกลับได้)

จากสมการ (4.33) เราสามารถหางานที่ระบบ เมื่อมีการขยายตัวของระบบจากปริมาตรเริ่มต้น (V_i) ไปสู่ปริมาตรสุดท้าย (V_f) โดยทำการอินทิเกรตทั้งสองข้าง ได้เป็น

$$\int_{V_i}^{V_f} dw = \int_{V_i}^{V_f} -PdV \quad \text{.....(4.34)}$$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} -PdV \quad \text{.....(4.35)}$$

พิจารณาตัวอย่างของการขยายตัวของแก๊สสมบูรณ์แบบ (ideal gas) ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ จากสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน ปริมาตร อุณหภูมิ และจำนวนโมล

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{.....(4.36)}$$

เมื่อนำค่า P ไปแทนลงในสมการ (4.36) แล้วจัดรูปใหม่ จะได้ดังนี้

$$w = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \text{.....(4.37)}$$

ดังนั้นสมการ (4.37) สามารถนำไปใช้ในการคำนวณงานที่เกิดขึ้น เมื่อมีการขยายตัวของระบบที่มีแก๊สสมบูรณ์แบบบรรจุอยู่ภายใน ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ได้

เราสามารถคำนวณหาพลังงานภายใน หรือความร้อนได้จากสมการ (4.32) เมื่อความดันคงที่ $q = \Delta H$ ดังนั้น

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

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

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

$$= \Delta E + \Delta(nRT)$$

$$= \Delta E + RT\Delta n \quad \text{.....(4.38)}$$

จากสมการ (4.33) จะเห็นว่าถ้าเราทำการควบคุมการเกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในให้เกิดขึ้นในลักษณะที่ไม่เกิดการทำงานขึ้น ($dw=0$) ซึ่งหากทำได้โดยการควบคุมปริมาตรของระบบให้คงที่ นั่นคือ $dV=0$

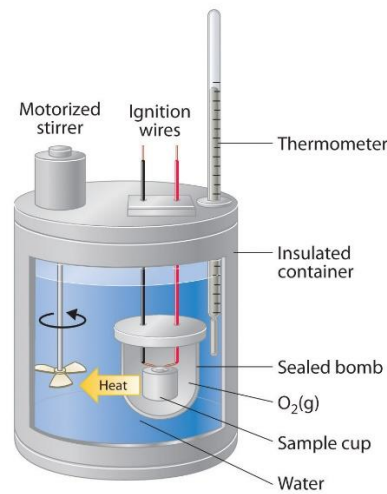
$$dw = -PdV = 0$$

$$\text{ดังนั้น } dE = dq \quad \text{.....(4.39)}$$

สมการ (4.41) ในสภาวะปริมาตรคงที่ และไม่มีงานแบบอื่นเกิดขึ้น ซึ่งสามารถเขียนได้อีกแบบ ดังนี้

$$\Delta E = q_v \quad \text{.....(4.40)}$$

วิธีทั่วไปที่นิยมใช้ในการวัดค่า q_v สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ เรียกว่าบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter) ซึ่งมีลักษณะส่วนประกอบดังภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.12 ส่วนประกอบบอมบ์แคลอริมิเตอร์

(ที่มาภาพ <https://sites.google.com/site/chem4prelim/water/calorimetry>)

ผนังรอบนอกสุดเป็นฉนวนที่ไม่ยอมให้ความร้อนผ่านได้ ในขณะที่ผนังด้านในนำความร้อนได้เป็นอย่างดี หลักการทำงานอย่างง่ายมีดังนี้ สารตัวอย่างที่อยู่ภายในบรรยากาศอิมมิดีแอตของออกซิเจนถูกเผาโดยการจุดระเบิดจากวงจรไฟฟ้าภายนอก พลังงานที่เกิดขึ้นจะถูกถ่ายเทสู่น้ำที่บรรจุอยู่รอบนอกทำให้อุณหภูมิของน้ำเพิ่มขึ้น ซึ่งเราสามารถวัดได้โดยใช้เทอร์โมมิเตอร์ ซึ่งทำให้เราสามารถวัดพลังงานทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้

ความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแปรผันตรงกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ (ΔT) ของแคลอริมิเตอร์

$$q = c\Delta T \quad \text{.....(4.41)}$$

เมื่อ c = ค่าคงที่ของแคลอริมิเตอร์

โดยที่ค่าคงที่ของแคลอริมิเตอร์ซึ่งจะแตกต่างกันสำหรับแต่ละแคลอริมิเตอร์ที่ใช้ ปกติเราจะหาค่านี้ได้โดยใช้ปฏิกิริยาที่เราทราบค่าความร้อนของปฏิกิริยา (จากวิธีการวัดแบบอื่น) เมื่อเราทราบค่า q และ T แล้วนำไปแทนค่าในสมการ (4.41) จะคำนวณค่า c ได้

เนื่องจากกระบวนการนี้เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่ เราจะได้ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นก็คือ q_v นั่นเอง จากสมการ (4.41) เราจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในสำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่ดังนี้

$$\Delta E = q_v = c\Delta T \quad \dots(4.42)$$

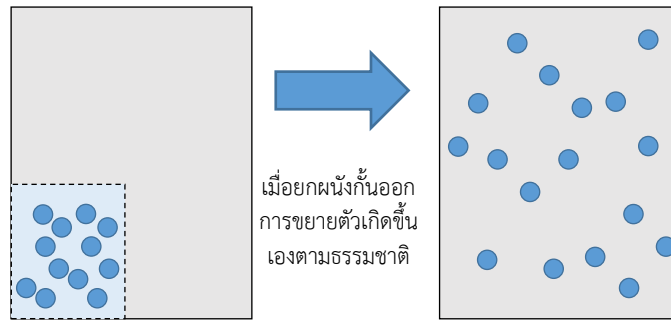
4.2.3 กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์บอกแต่เพียงการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบ เมื่อเกิดกระบวนการต่าง ๆ โดยพลังงานรวมของระบบก่อนและหลังการเกิดกระบวนการจะต้องเท่ากัน แต่ไม่ได้บอกว่าการเกิดกระบวนการที่แท้จริงจะเกิดในทิศทางใด ดังนั้นจึงได้มีกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ขึ้นเพื่อใช้อธิบายเกี่ยวกับตัวแปรที่เป็นตัวกำหนดทิศทางของการเกิดกระบวนการต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นทางกายภาพหรือทางเคมี ซึ่งตัวแปรที่สำคัญเกี่ยวกับการกำหนดทิศทางของการเกิดกระบวนการต่าง ๆ โดยกฎข้อที่สองกล่าวคือ กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ (spontaneous process) ทุกกระบวนการจะมีการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปี (entropy; S) เสมอ ดังนั้นจากนิยามข้างต้น การที่เราทราบข้อมูลเกี่ยวกับเอนโทรปีก็จะสามารถใช้บอกทิศทางการดำเนินไปของกระบวนการได้ อีกทั้งยังสามารถใช้ทำนายสถานะสมดุลของกระบวนการนั้น ๆ ได้ด้วย

1) เอนโทรปี

กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ คือกระบวนการในธรรมชาติสามารถเกิดขึ้นได้เองโดยที่ไม่ต้องไปทำอะไรกับระบบเลย เช่น การขยายตัวของแก๊สจากปริมาตรน้อยไปสู่ปริมาตรมากขึ้น การเย็นตัวของวัตถุร้อนไปสู่อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม หรือ การเกิดปฏิกิริยาบางชนิดที่สามารถเกิดได้ในทิศทางเดียว ในทางตรงกันข้าม กระบวนการบางอย่างก็เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติไม่ได้ แต่การที่เราจะทำให้เกิดขึ้นได้ต้องอาศัยการทำงานเข้ามาช่วย เช่น เราสามารถทำให้แก๊สมีปริมาตรลดลงได้ เราสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดในทิศทางตรงข้ามได้ ซึ่งไม่ใช่กระบวนการที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ

การที่เราจะทำนายได้ว่ากระบวนการหนึ่ง ๆ จะเกิดขึ้นได้เองหรือไม่นั้น เราจำเป็นต้องทราบการเปลี่ยนแปลงทั้งของเอนโทรปีของระบบ โดยเอนโทรปี (S) คือ ปริมาณที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ หรืออาจกล่าวได้ว่าเอนโทรปีบอกให้ทราบว่าอะตอม โมเลกุล ไอออน หรือพลังงานกระจายตัว (dispersal) อยู่ในระบบอย่างไม่เป็นระเบียบมากน้อยเพียงใด ซึ่งระบบมีความไม่เป็นระเบียบสูง ค่าเอนโทรปีก็ยิ่งมีค่ามาก ในทางตรงกันข้ามยิ่งระบบมีความเป็นระเบียบมากเพียงใด ค่าเอนโทรปีก็จะลดลง หรือเราสรุปง่าย ๆ ได้คือ การเปลี่ยนแปลงที่ทำให้ระบบเกิดความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น จะทำให้เอนโทรปีเพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างการขยายตัวของแก๊สให้เต็มปริมาตรของภาชนะที่บรรจุจัดเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ แต่ระบบเกิดความไม่เป็นระเบียบมากขึ้น ดังภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 การขยายตัวของแก๊สให้เต็มปริมาตรของภาชนะ

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี หรือการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปีรวม (ΔS_{total}) คิดจากผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของทั้งระบบ (ΔS_{sys}) และสิ่งแวดล้อม (ΔS_{sur}) ดังนี้

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \quad \text{.....(4.43)}$$

เคลาสเซียส (Rudolf Clausius, ค.ศ.1865) ได้เสนอเอนโทรปี (S) เป็นฟังก์ชันสถานะชนิดหนึ่งที่ใช้บอกทิศทางของการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการแบบต่าง ๆ โดยการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบที่เกิดกระบวนการแบบผันกลับได้ แปรผันตรงกับความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบ (q_{rev}) แต่แปรผกผันกับอุณหภูมิของระบบ เขียนในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{.....(4.44)}$$

เมื่อ dS = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่ละน้อย

dq_{rev} = การเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ละน้อยที่เป็นแบบผันกลับได้

ตัวอย่างการทำให้ น้ำ 1 mol ที่ 100°C ความดัน 1 atm กลายเป็นไอ ต้องให้ความร้อนแก่น้ำ 40.7 kJ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบสามารถคำนวณได้จาก

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{40.7 \times 10^3 \text{ J}}{373 \text{ K}} = +109 \text{ J/K}$$

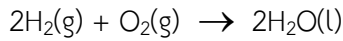
จากตัวอย่าง ΔS มีค่าเป็นบวก แสดงว่าระบบมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น ในกรณีเพิ่มความร้อนให้กับน้ำ ΔS มีค่าเป็นบวกก็เป็นไปตามความคาดหมาย เพราะพลังงานของระบบเพิ่มขึ้น ความไม่เป็นระเบียบย่อมเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นกระบวนการซึ่ง ΔS เป็นบวกหรือความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นพอสรุปเป็นแนวทาง ได้ดังนี้

- (1) การทำให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่แตกสลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง เช่น เปลี่ยน N_2H_4 เป็น 2NO_2
- (2) เมื่อจำนวนโมลของแก๊สในระบบเพิ่มขึ้น เช่น $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
- (3) เมื่อของแข็งหลอมเหลว
- (4) เมื่อของเหลวระเหยเป็นไอ
- (5) เมื่อนำสารบริสุทธิ์สองสารหรือมากกว่าสองสารมาผสมกัน รวมทั้งกระบวนการเกิดสารละลาย

ตัวอย่างกระบวนการซึ่ง ΔS เป็นลบ หรือความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น ได้แก่กระบวนการซึ่งเกิดในทิศทางตรงกันข้ามกับตัวอย่างข้างต้น ดังนี้

(1) การรวมตัวของโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก เกิดเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น 2NO_2 เป็น N_2O_4 หรือปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของเอทิลีนเกิดเป็นโพลิเอทิลีน

(2) การรวมตัวของแก๊สเกิดเป็นของแข็งหรือของเหลว เช่น

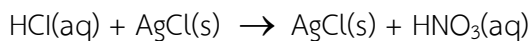


(3) เมื่อแก๊สเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว

(4) เมื่อของเหลวเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง

(5) เมื่อสารในสารละลายตกผลึก

(6) ปฏิกิริยาของสารละลายเป็นผลให้เกิดตะกอนเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น



เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal reversible process) จากสถานะหนึ่ง (i) ไปยังสถานะที่สอง (f) แล้วจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Delta S = \Delta S_f - \Delta S_i \quad \text{.....(4.45)}$$

$$= \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{.....(4.46)}$$

เนื่องจากเป็นกระบวนการที่อุณหภูมิคงที่ ดังนั้น

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{.....(4.47)}$$

ตัวอย่างการขยายตัวของแก๊สสมบูรณ์แบบ โดยเกิดที่อุณหภูมิคงที่ จากสมการ (4.47) จะได้ว่าที่อุณหภูมิคงที่ จากกฎข้อที่หนึ่ง จะได้ว่าสำหรับกระบวนการนี้ $E = 0$ และ $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$

$$w_{\text{rev}} = -\int PdV = -\int_i^f \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{.....(4.48)}$$

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{.....(4.49)}$$

จะได้

$$\Delta S = \frac{nRT}{T} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{.....(4.50)}$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{.....(4.51)}$$

ถ้าแก๊ส 1 โมล เกิดการขยายตัว 2 เท่า $V_f = 2V_i$ ที่อุณหภูมิใด ๆ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

$$\begin{aligned} \Delta S &= (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \times (\ln 2) \\ &= +5.76 \text{ J/K} \end{aligned}$$

จะเห็นว่าค่าเอนโทรปีเพิ่มขึ้นเมื่อแก๊สขยายตัว ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความไม่เป็นระเบียบของระบบ

สำหรับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของแก๊สสมบูรณ์แบบที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความดันของระบบจากความดันเริ่มต้น (P_i) ไปเป็นความดันสุดท้าย (P_f) จะได้รับความสัมพันธ์นี้

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right) \quad \text{.....(4.52)}$$

จากสมการ (4.52) จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความดัน ($P_f > P_i$) จะทำให้ ΔS มีค่าเป็นลบ นั่นคือเอนโทรปีลดลงนั่นเอง

2) กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์

กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์มีความสำคัญว่า “ในการเกิดกระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้ ค่าเอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวจะเพิ่มขึ้น” กฎข้อนี้เป็นการระบุความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีกับการเกิดได้เองของปฏิกิริยาว่าในกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง หรือกระบวนการแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible process) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลจะเพิ่มขึ้นเสมอ และในทางตรงกันข้ามในกระบวนการสมดุล (equilibrium process) หรือกระบวนการแบบผันกลับได้ (reversible process) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลจะไม่เปลี่ยนแปลง (เป็นศูนย์) เพราะระบบอยู่ในสภาวะสมดุลกับสิ่งแวดล้อมตลอดเวลาขณะเกิดการเปลี่ยนแปลง ทั้งนี้ จักรวาลหมายถึงระบบกับสิ่งแวดล้อมรวมกัน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาล (ΔS_{uni}) ของกระบวนการใด ๆ ก็คือการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของระบบ (ΔS_{sys}) รวมกับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม (ΔS_{sur}) หรืออาจจะเขียนกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ในเชิงคณิตศาสตร์ได้ดังนี้:

(1) กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง หรือกระบวนการแบบผันกลับไม่ได้

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} > 0 \quad \text{.....(4.53)}$$

(2) กระบวนการสมดุล หรือกระบวนการแบบผันกลับได้

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad \text{.....(4.54)}$$

กฎข้อนี้กล่าวว่า สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง ΔS_{uni} จะต้องมีค่ามากกว่าศูนย์ ไม่กล่าวถึงเครื่องหมายของ ΔS_{sys} และ ΔS_{sur} แต่อย่างไร ดังนั้น ΔS_{sys} หรือ ΔS_{sur} ไม่จำเป็นต้องเป็นบวกทั้งคู่ก็ได้ทราบเท่าที่ผลรวมยังมีค่ามากกว่าศูนย์ สำหรับกระบวนการสมดุล ΔS_{uni} มีค่าเป็นศูนย์หมายความว่า ΔS_{sys} และ ΔS_{sur} ต้องมีค่าเท่ากันพอดี แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม ถ้าเป็นอย่างนี้ กระบวนการที่มี ΔS_{uni} เป็นลบจะหมายความว่าอย่างไร การที่ ΔS_{uni} มีค่าเป็นลบหมายความว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองไม่ได้ในทิศทางที่กำหนด แต่จะเกิดขึ้นได้เองในทิศทางตรงกันข้าม

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในสิ่งแวดล้อม เกิดจากความร้อนที่ระบบให้แก่สิ่งแวดล้อม หรือสิ่งแวดล้อมรับความร้อนจากระบบ (q_{sur}) ต่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมนั้น

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T} \quad \text{.....(4.55)}$$

แต่สำหรับกระบวนการที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เช่น ปฏิกิริยาเคมีใด ๆ พบว่า ความร้อนที่ให้แก่สิ่งแวดล้อมเท่ากับความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาเคมี ($-\Delta H$) ดังนั้นจึงได้

$$q_{\text{sur}} = -\Delta H_{\text{rxn}} \quad \text{.....(4.56)}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{-\Delta H_{\text{rxn}}}{T} \quad \dots(4.57)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{-\Delta H_{\text{rxn}}}{T} \quad \dots(4.58)$$

จากการพิสูจน์ด้วยคณิตศาสตร์พบว่าเงื่อนไขของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่เป็นประโยชน์ในการทำนายหรือระบุทิศทางของกระบวนการ ดังนี้

(1) ถ้า $\Delta S_{\text{total}} > 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้และดำเนินไปในทิศทางที่ระบุ

(2) ถ้า $\Delta S_{\text{total}} = 0$ แสดงว่า ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล

(3) ถ้า $\Delta S_{\text{total}} < 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางที่ระบุ

โดยปกติกระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติจะมีค่าเอนโทรปีรวม (ทั้งเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อม) เพิ่มขึ้น ในทางปฏิบัติแล้วไม่สะดวกนักที่จะพิจารณาเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมในขณะที่สนใจระบบเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงต้องหาเงื่อนไขใหม่สำหรับพิจารณาสภาวะสมดุล ซึ่งเกี่ยวข้องกับเฉพาะระบบอย่างเดียว สำหรับระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบที่อุณหภูมิและความดันคงที่ คำนวณได้ดังนี้

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{T} \quad \dots(4.59)$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} - T\Delta S_{\text{sys}} = 0 \quad \dots(4.60)$$

เมื่อพิจารณาเฉพาะระบบที่สมดุล

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad \dots(4.61)$$

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = 0$$

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = 0$$

กำหนดฟังก์ชัน H-TS เรียกว่า พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ใช้สัญลักษณ์ G ซึ่งเป็นฟังก์ชันสภาวะ ดังนั้นที่กระบวนการสมดุล

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0 \quad \dots(4.62)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(4.63)$$

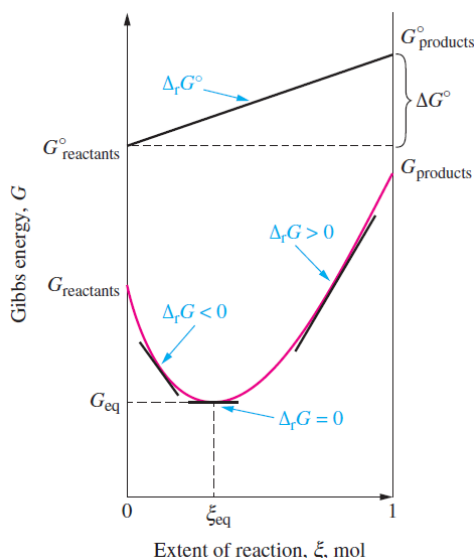
เงื่อนไขสำหรับสภาวะสมดุลนี้ ดังภาพที่ 4.14 ซึ่งพบว่าระบบจะเปลี่ยนแปลงเข้าสู่สภาวะสมดุลที่สภาวะพลังงานอิสระกิบส์มีค่าต่ำที่สุดและการที่ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลหนึ่ง แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยไปสู่สภาวะสมดุลหนึ่ง จะไม่ทำให้พลังงานอิสระกิบส์เกิดการเปลี่ยนแปลง

การใช้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ในการทำนายหรือระบุทิศทางของกระบวนการมีเงื่อนไขดังนี้

(1) ถ้า $\Delta G < 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ (spontaneous process) และดำเนินไปในทิศทางที่ระบุ

(2) ถ้า $\Delta G = 0$ แสดงว่า ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลของกระบวนการผันกลับได้

(3) ถ้า $\Delta G > 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองไม่ได้ (non-spontaneous process) แต่กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางที่ระบุ



ภาพที่ 4.14 การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของกระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้. จาก *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (p. 608), by R.H. Petrucci et al., 2016, Pearson.

จากสมการการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (4.50) เราสามารถอธิบายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี และอุณหภูมิจึงมีความสัมพันธ์กันดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระกิบส์ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีและอุณหภูมิจึง

ΔH	ΔS	ΔG
+	+	จะเป็นลบก็ต่อเมื่อ $T\Delta S$ มีค่ามากกว่า ΔH นั่นคือเมื่อ T มีค่าสูง
+	-	จะเป็นบวกเสมอไม่ว่าอุณหภูมิจึงจะเป็นเท่าใดก็ตาม
-	+	จะเป็นลบเสมอไม่ว่าอุณหภูมิจึงจะเป็นเท่าใดก็ตาม
-	-	จะเป็นลบก็ต่อเมื่อ $T\Delta S$ มีค่าน้อยกว่า ΔH นั่นคือเมื่อ T มีค่าต่ำ

3) การคำนวณ ΔS และ ΔG ของระบบที่เป็นปฏิกิริยาเคมี

เนื่องจากทั้งเอนโทรปีและพลังงานอิสระกิบส์เป็นฟังก์ชันสถานะ ซึ่งไม่ขึ้นกับเส้นทางของกระบวนการ ดังนั้นในการคำนวณหา ΔS และ ΔG ของปฏิกิริยาเคมี เมื่อทราบ ΔS และ ΔG ของขั้นตอนย่อย ๆ ของปฏิกิริยาเคมีนั้น จึงนำมารวมกันเช่นเดียวกับกฎของเฮสส์ได้ อีกทั้งยังสามารถใช้สูตร (เช่นเดียวกับการคำนวณหา ΔH) เพื่อหา ΔS และ ΔG สำหรับค่าที่สถานะมาตรฐานได้ดังนี้

$$\Delta S^\circ = \sum m\Delta S^\circ(\text{products}) - \sum n\Delta S^\circ(\text{reactants}) \quad \dots(4.64)$$

$$\Delta G^\circ = \sum m\Delta G_f^\circ(\text{products}) - \sum n\Delta G_f^\circ(\text{reactants}) \quad \dots(4.65)$$

เมื่อ $S^\circ_{(\text{products})}$ = เอนโทรปีของสารผลิตภัณฑ์ ณ สถานะมาตรฐาน
 $S^\circ_{(\text{reactants})}$ = เอนโทรปีของสารตั้งต้น ณ สถานะมาตรฐาน

ΔS° = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยาเคมี ณ สภาวะมาตรฐาน

$\Delta G^\circ_{f(\text{products})}$ = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์มาตรฐานของการก่อเกิดของสารผลิตภัณฑ์

$\Delta G^\circ_{f(\text{reactants})}$ = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์มาตรฐานของการก่อเกิดของสารตั้งต้น

ΔG° = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์มาตรฐานของปฏิกิริยา

n = จำนวนโมลของสารตั้งต้น

m = จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์

พิจารณาการสลายตัวของ MgO ดังสมการ



การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยา จากสมการ (4.65) จะได้

$$\Delta G^\circ = 2[\Delta G^\circ_f(\text{Mg}) + \Delta G^\circ_f(\text{O}_2)] - 2\Delta G^\circ_f(\text{MgO})$$

แต่เนื่องจากธาตุทุกชนิดในสภาพที่เสถียรมีพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิดเป็นศูนย์

ดังนั้น $\Delta G^\circ_f(\text{Mg}) = 0$ และ $\Delta G^\circ_f(\text{O}_2) = 0$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยา คือ

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2 \Delta G^\circ_f(\text{MgO}) \\ &= -2 \times (-601.7 \text{ kJ/mol}) \\ &= 1,203.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

หมายเหตุ จากตาราง ค่า $\Delta G^\circ_f(\text{MgO}) = -601.7 \text{ kJ/mol}$

ΔG° มีหน่วยเป็น kJ ส่วน ΔG°_f มีหน่วยเป็น kJ/mol

4.2.4 กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์

กฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ กล่าวว่า “เอนโทรปีของผลึกสมบูรณ์แบบทุกชนิดมีค่าเท่ากับศูนย์ที่อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ (0 K)” ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลจะมีอิสระในการเคลื่อนที่มากขึ้น ทำให้เอนโทรปีมีค่ามากขึ้น หรือในกรณีที่ผลึกของสารมีตำหนิ เอนโทรปีก็จะมีค่ามากกว่าศูนย์ที่อุณหภูมิ 0 K เนื่องจากการจัดเรียงตัวของผลึกไม่เป็นระเบียบอย่างสมบูรณ์แบบ เราสามารถหาค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์ของสารได้ดังนี้

$$\Delta S = S_f - S_i = S_f \quad (\text{เมื่อ } S_i = 0)$$

กฎข้อที่สองได้กล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อเกิดกระบวนการต่าง ๆ แต่ค่าที่คำนวณได้จากกฎข้อที่สองนั้นเป็นเพียงค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) เท่านั้น ในการที่จะหาค่าเอนโทรปีของระบบที่อุณหภูมิต่ำ ๆ นั้นจำเป็นต้องอาศัยกฎข้อที่สาม โดยที่อุณหภูมิต่ำ ๆ อะตอมที่อยู่ในผลึกที่สมบูรณ์แบบ (perfect crystal) จะไม่เกิดการเคลื่อนที่ เนื่องจากไม่มีพลังงานความร้อน ดังนั้นอะตอมเหล่านี้จะจัดเรียงอยู่อย่างเป็นระเบียบที่สุด นั่นคือ จัดเรียงตัวได้เพียงแบบเดียวเท่านั้น หรือจะกล่าวได้ว่า ระบบไม่มีความไม่เป็นระเบียบเหลืออยู่เลย เพราะฉะนั้นค่าเอนโทรปีของระบบผลึกที่สมบูรณ์แบบที่อุณหภูมิต่ำจะเข้าใกล้ศูนย์

จากกฎข้อสามนี้ทำให้สามารถคำนวณค่าเอนโทรปีของสารหรือโมเลกุลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้ โดยการอินทิเกรตค่าเอนโทรปีที่อุณหภูมิต่ำเริ่มจาก 0 K จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ

ตารางที่ 4.6 ค่าเอนโทรปีที่ 298 K ของสารประกอบบางชนิด

สาร	S (J/K·mol)
แกรไฟต์	5.7
เพชร	2.4
เบนซีน (C ₆ H ₆)	173.3
น้ำ	69.9
ปรอท	76.0
มีเทน	186.3
คาร์บอนไดออกไซด์	213.7
ไฮโดรเจน	130.7
แอมโมเนีย	192.3

จะสังเกตเห็นได้ว่าโดยทั่วไปแล้วค่าเอนโทรปีของแก๊สจะมากกว่าค่าเอนโทรปีของของเหลว ส่วนค่าเอนโทรปีของของแข็งจะมีค่าน้อยที่สุด ค่าเอนโทรปีเหล่านี้สามารถนำไปหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่าง ๆ ได้ ในลักษณะเดียวกันกับการคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา

สรุปท้ายบทเรียน

กฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์ หรือเรียกว่าเป็นสมดุลความร้อนกับอุณหภูมิกว่ากันว่า หากเรามีระบบ (หรือวัตถุ) อยู่ 3 ระบบ แล้วระบบทั้งสามนี้สัมผัสกันอยู่และสามารถถ่ายเทความร้อนไปมาระหว่างกันได้ ความร้อนจะเท่ากัน กฎข้อนี้จริง ๆ แล้วเป็นแนวคิดซึ่งที่เป็นที่มาของการสร้างเทอร์โมมิเตอร์ กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์เกี่ยวข้องโดยตรงกับกฎของการอนุรักษ์พลังงาน กล่าวคือในกระบวนการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ นั้น พลังงานจะไม่ถูกสร้างขึ้นใหม่และไม่มีสูญหายไป แต่สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปอื่นได้ กฎข้อที่หนึ่งจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกิดขึ้นภายในระบบต่าง ๆ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทั้งทางเคมีและทางกายภาพ พลังงานทั้งหมดในเอกภพเป็นค่าคงตัว พลังงานไม่สูญหายแต่เปลี่ยนรูปกันไปมาได้ หลักการสำคัญของกฎข้อที่หนึ่งคือ การเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔE) จะเกิดขึ้นในลักษณะที่ทำให้เกิดงานหรือเกิดความร้อน หรือเกิดทั้งสองอย่างพร้อม ๆ กัน กฎข้อที่สองนี้กล่าวคือ กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติทุกกระบวนการจะมีการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปี (S) เสมอ ดังนั้น การทราบข้อมูลเกี่ยวกับเอนโทรปีจะสามารถใช้บอกทิศทางการดำเนินไปของกระบวนการได้และยังสามารถทำนายสถานะสมดุลของกระบวนการนั้น ๆ ได้ โดยเอนโทรปีเป็นปริมาณที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ หรืออาจกล่าวได้ว่าเอนโทรปีบอกให้ทราบว่าอะตอม โมเลกุล ไอออน หรือพลังงานกระจายตัวอยู่ในระบบอย่างไม่เป็นระเบียบมากน้อยเพียงใด ซึ่งระบบมีความไม่เป็นระเบียบสูง ค่าเอนโทรปีก็ยิ่งมีค่ามาก ในทางตรงกันข้ามยิ่งระบบมีความเป็นระเบียบมากเพียงใด ค่าเอนโทรปีก็จะลดลง ถ้า $\Delta S > 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้และดำเนินไปในทิศทางที่ระบุ ถ้า $\Delta S = 0$ แสดงว่า ระบบอยู่ในสถานะสมดุล และถ้า $\Delta S < 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางที่ระบุ

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 4.2
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- อธิบายสรุปกฎทางอุณหพลศาสตร์ พร้อมสมการเชิงคณิตศาสตร์ มาพอเข้าใจ
- ทำนายเครื่องหมายของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยา (ΔS) ต่อไปนี้
 - $3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมาตรฐาน (ΔS°) และพลังงานอิสระกิบส์มาตรฐาน (ΔG°) สำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25°C โดยใช้ค่าทางอุณหพลศาสตร์ตามตารางภาคผนวก
 - $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$
 - $3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
 - $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
- คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของน้ำแข็ง 1.00 kg ที่อุณหภูมิ 0°C ละลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 0°C
- คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อใส่พลังงานความร้อน 30.0 J ลงในน้ำที่อุณหภูมิ 12°C
- คำนวณ ΔS_{uni} ของปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (กำหนด ΔH_{fus} เท่ากับ 6.02 kJ/mol และ ΔS_{sys} เท่ากับ 22.1 J/K mol)
- คำนวณเอนโทรปีมาตรฐานของปฏิกิริยา $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ และระบุว่าปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้เป็น spontaneous process หรือไม่
- คำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG) ของปฏิกิริยา $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ ที่อุณหภูมิ 0°C ความดัน N_2 เท่ากับ 0.5 atm , H_2 เท่ากับ 0.7 atm และ NH_3 เท่ากับ 1.5 atm และระบุว่าปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้เป็น spontaneous process หรือไม่

เอกสารอ้างอิง

- ปริญญา อรุณวิสุทธิ. (2553). *เทอร์โมไดนามิกส์เคมีเบื้องต้น*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วีทิต วรรณเลิศลักษณ์. (2560, 21 มิถุนายน). *ทฤษฎีเทอร์โมไดนามิกส์*.
<https://www.scimath.org/lesson-physics/item/7240-2017-06-11-14-22-46>
- สำนักพัฒนาทรัพยากรบุคคลด้านพลังงาน. (2004). *ความร้อนเบื้องต้น*. http://www2.dede.go.th/bhrd/old/file_handbook.html
- Atkins, P.W. (1994). *Physical Chemistry* (5th ed.). Oxford University Press
- Brown, L.S., & Holme, T.A. (2018). *Chemistry for Engineering Students* (4th ed.). Thomson Brook Cole.
- Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Murphy, C.J., Woodward, P.M. & Stoltzfus, M.W. (2017). *Chemistry: The Central Science* (14th ed.). Pearson Education, Inc.
- Bomb Calorimetry*. (n.d.). Chemistry 301.
<https://ch301.cm.utexas.edu/thermo/#thermochemistry/bomb-calorim.html>
- Engel, T. & Reid, P. (2021). *Physical Chemistry Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics* (4th ed.). Pearson Education.
- Farooq, U. (2022, March 13). *Zeroth Law of Thermodynamics a Very Important Concept*. Engineerocity. <https://www.engineerocity.com/zeroth-law-of-thermodynamics/>
- Gibbs Free Energy*. (n.d.). Bodner Research Web. <https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch21/gibbs.php>
- Hess's law*. (n.d.). <https://www.youtube.com/watch?v=4qgV4RwYrf4>
- Introduction to the First Law*. (n.d.). Chemistry301.
<https://ch301.cm.utexas.edu/thermo/#first-law/firstlaw-all.php>
- Lim, A. (2019, Jan 14). *What Is the Zeroth Law of Thermodynamics?* ThoughtCo.
<https://www.thoughtco.com/zeroth-law-of-thermodynamics-4177952>
- Revine, I.N. (2009). *Physical Chemistry* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Silberberg, M.S. (2013). *Principle of General Chemistry* (3rd ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Silberberg, M.S. & Amateis, P.G. (2021). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (9th ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Thermodynamics*. (n.d.) Mechanical Engineering. <http://www.mechanical-engineeringbd.com/search/label/Thermodynamics?&max-results=7>
- Yunus, A. & Cengel, M. A. (2005). *In Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math.