



# อุณหพลศาสตร์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ



 Chemographics

  woravith

 woravith.c@rmutp.ac.th

 <http://web.rmutp.ac.th/woravith>



# อุณหพลศาสตร์ เบื้องต้น

- สมบัติทางอุณหพลศาสตร์
- งาน ( $w$ ) และความร้อน ( $q$ )
- กระบวนการอุณหพลศาสตร์
- เอนทัลปี (Enthalpy,  $H$ )



## อุณหพลศาสตร์ (เทอร์โมไดนามิกส์ : Thermodynamics)

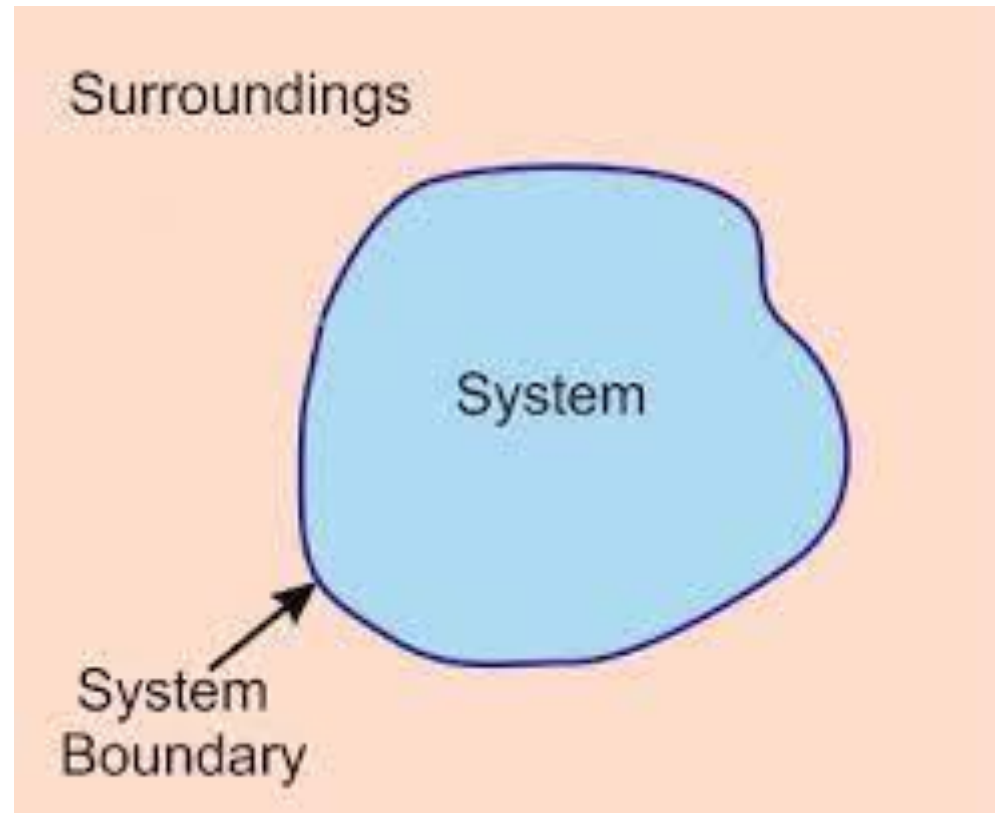
เทอร์โม (thermos) = ความร้อน  
ไดนามิกส์ (dynamics) = กำลังงาน

- การศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานรูปแบบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงในระบบทางเคมี
- เป็นสาขาวิชาที่ศึกษาความสัมพันธ์ของพลังงาน ความร้อน พลังงานกล หรือพลังงานอื่น ๆ ตลอดจนศึกษาการถ่ายโอน ความร้อนและการให้พลังงานความร้อนแก่ระบบเพื่อการทำงาน
- ใช้นิยาม กฎ และคณิตศาสตร์ในการแก้ปัญหา

## อุณหเคมี (Thermochemistry)

- ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายใต้สภาวะหนึ่ง ๆ ได้ แต่ไม่สามารถบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้
- เทอร์โมไดนามิกส์ บอกให้ทราบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หรือไม่
- จลนศาสตร์เคมี บอกให้ทราบว่าปฏิกิริยาเกิดช้า-เร็วเพียงใด

# สมบัติทางอุณหพลศาสตร์



## ระบบ (system)

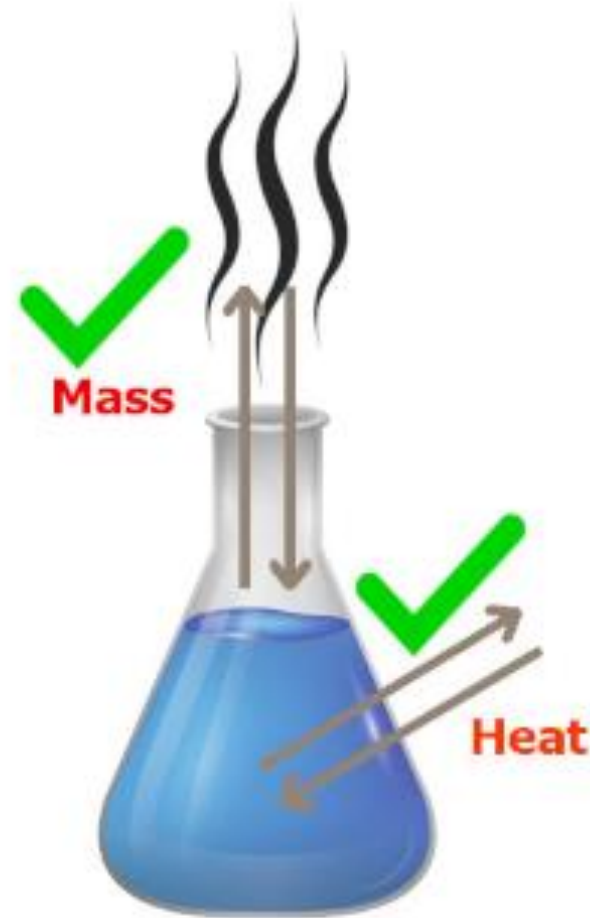
ส่วนของสสารที่สนใจจะศึกษาทำความเข้าใจ และมีขอบเขตของระบบ (boundary) ที่ชัดเจน ซึ่งอาจจะเป็นปฏิกิริยาเคมี เซลล์ของสิ่งมีชีวิต เครื่องยนต์ และอื่น ๆ

- ระบบเปิด (open system)
- ระบบปิด (closed system)
- ระบบโดดเดี่ยว (isolated system)

## สิ่งแวดล้อม (surrounding)

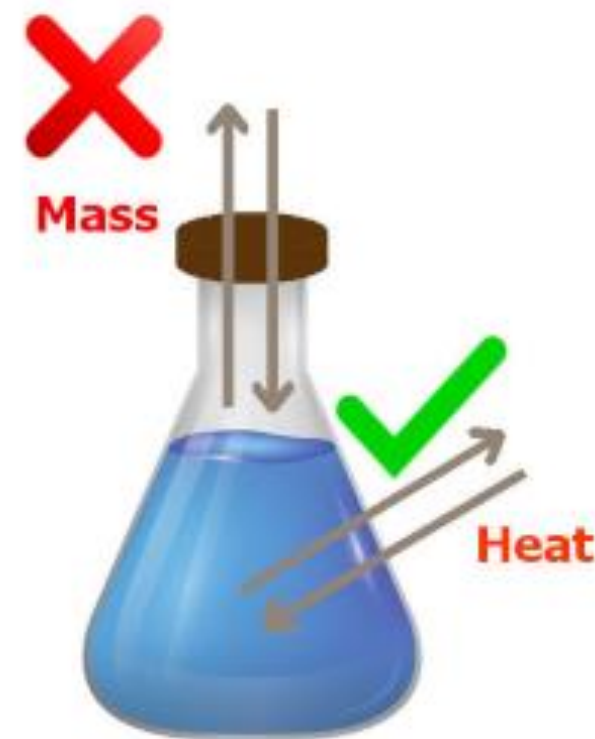
บริเวณอื่นที่เราใช้ในการสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในระบบ ซึ่งสิ่งแวดล้อมอาจจะมีผลหรือไม่มีผลใด ๆ ต่อระบบก็ได้

ระบบเปิด  
(open system)



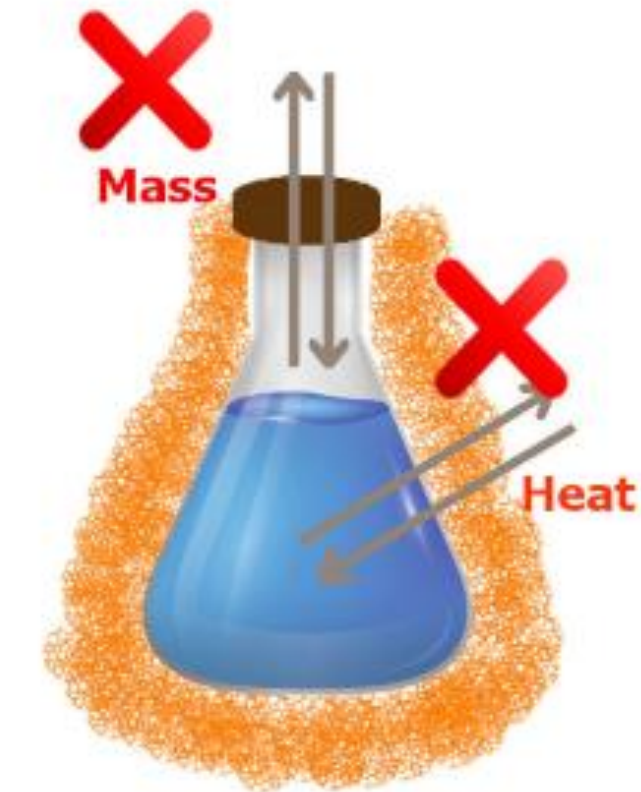
ระบบที่สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารและพลังงานผ่าน (เข้า-ออก) จากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมได้

ระบบปิด  
(closed system)



ระบบที่ไม่สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารผ่านเข้า-ออกจากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมได้ แต่อาจเกิดการถ่ายเทพลังงานผ่านขอบเขตของระบบได้

ระบบโดดเดี่ยว  
(isolated system)



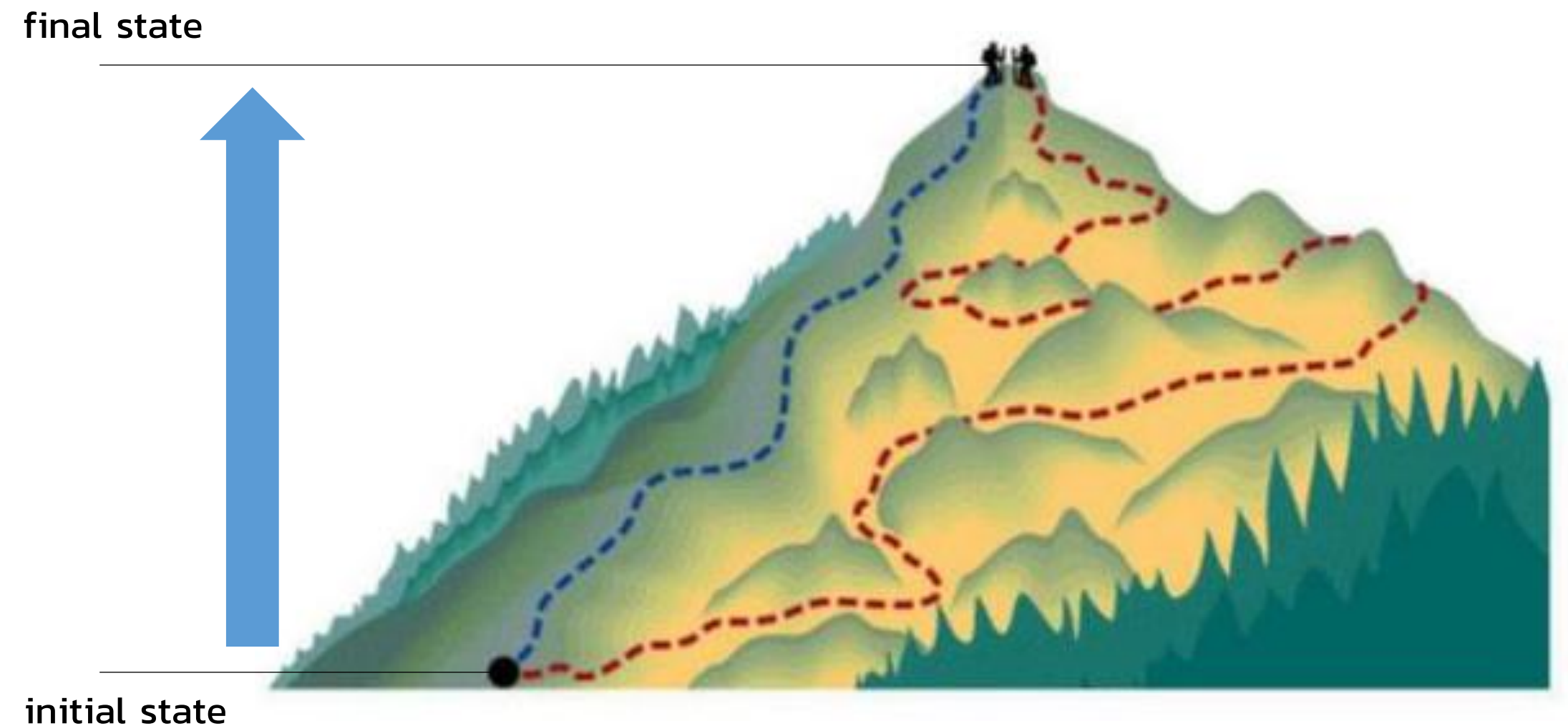
ระบบที่ไม่สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารและพลังงานเข้า-ออก จากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมได้ เช่น ระบบปิดที่มีการหุ้มฉนวน

## #สภาวะและฟังก์ชันสภาวะ

- สภาวะ (state) ของระบบ เช่น ความดัน (P) อุณหภูมิ (T) ปริมาตร (V) พลังงานภายใน (E, U) เอนทัลปี (H) พลังงานอิสระกิบส์ (G) และเอนโทรปี (S)
- สภาวะทางเทอร์โมไดนามิกส์ พิจารณาที่ **สภาวะสมดุล**

ฟังก์ชันสภาวะ (state function) หรือตัวแปรสภาวะ (state variable)

- ปริมาณต่าง ๆ ที่ใช้ออกสภาวะของระบบ ที่ขึ้นกับสภาวะของระบบในขณะนั้น ๆ เท่านั้น
- เมื่อระบบเปลี่ยนจากสถานะเริ่มต้น (initial state) ไปยังสุดท้าย (final state) การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะระหว่างสองสถานะ ไม่ขึ้นกับวิถีทางการเปลี่ยนแปลง แต่ขึ้นกับความแตกต่างระหว่างสถานะสุดท้ายกับเริ่มต้นเท่านั้น



## ลักษณะสำคัญของฟังก์ชันสถานะ

1) เมื่อกำหนดฟังก์ชันสถานะ 2 ค่าหรือมากกว่า จะเป็นผลให้ฟังก์ชันสถานะอื่น ๆ ของระบบที่สถานะนั้น ถูกกำหนดตามทันที

2) การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสถานะขึ้นกับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายของระบบเท่านั้น โดยไม่ขึ้นกับเส้นทางของกระบวนการที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้น

3) ถ้าการเปลี่ยนแปลงของระบบเกิดขึ้นครบรอบวัฏจักร จะได้ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันสถานะมีค่าเท่ากับศูนย์

สมการแก๊สสมบูรณ์แบบ  $PV = nRT$   
ฟังก์ชันสถานะได้แก่  $T, P, V, n$  ( $R$  เป็นค่าคงที่) ถ้าทราบค่าความดัน ( $P$ ) และปริมาตรต่อโมล ( $V/n$ ) ของแก๊สสมบูรณ์แบบ จะสามารถหาค่า อุณหภูมิ ( $T$ ) ได้

กระบวนการเกิด  $\text{NaCl}(s)$  มี 2 เส้นทาง (paths) แต่พบว่าสุดท้ายมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) ของทั้งสองเส้นทางเท่ากัน

## **สภาวะสมดุล (equilibrium state)**

คือ

สภาวะที่ไม่มีแรงผลักดันใด ๆ ที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในระบบ (ระบบจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ) ระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุลจะต้องอยู่ภายใต้เงื่อนไข

- สมดุลความร้อน (thermal equilibrium) คือ สภาวะที่ภายในระบบมีอุณหภูมิเท่ากันทั่วทั้งระบบ
- สมดุลกล (mechanical equilibrium) คือ สภาวะที่ภายในระบบมีความดันเท่ากันทั่วทั้งระบบและไม่มี การเปลี่ยนแปลงความดัน
- สมดุลเคมี (chemical equilibrium) คือ สภาวะที่องค์ประกอบทางเคมีของระบบคงที่และไม่มี การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี
- สมดุลวัฏภาค (phase equilibrium) คือ สภาวะที่ไม่มี การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารในระบบและไม่มีแรงผลักดันที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค



# พลังงานภายใน

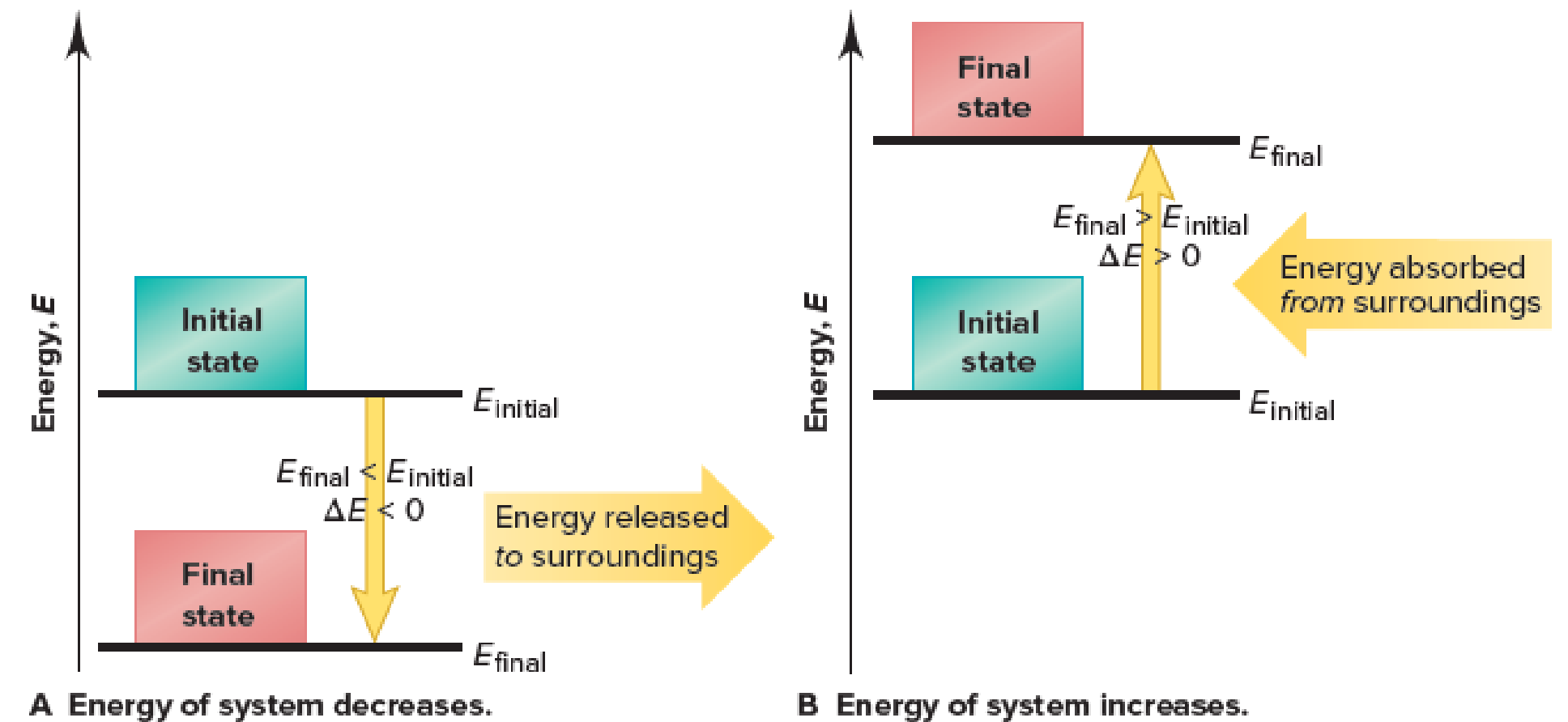
พลังงานภายในระบบ (Internal energy; E) คือ ผลรวมของพลังงานทั้งหมดในระบบ

- พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่การหมุน การสั่นของโมเลกุล
- พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของอนุภาค e, p, n
- พลังงานศักย์จากแรงกระทำระหว่างโมเลกุล
- พลังงานศักย์จากแรงกระทำระหว่างอนุภาค
- อื่น ๆ

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในระบบ ( $\Delta E$ ) คือ ผลต่างของพลังงานภายในระบบหลังเปลี่ยนแปลง ( $E_{\text{final}}$ ) กับพลังงานภายในระบบก่อนเปลี่ยนแปลง ( $E_{\text{initial}}$ )

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

$$\Delta E = E_{\text{products}} - E_{\text{reactants}}$$

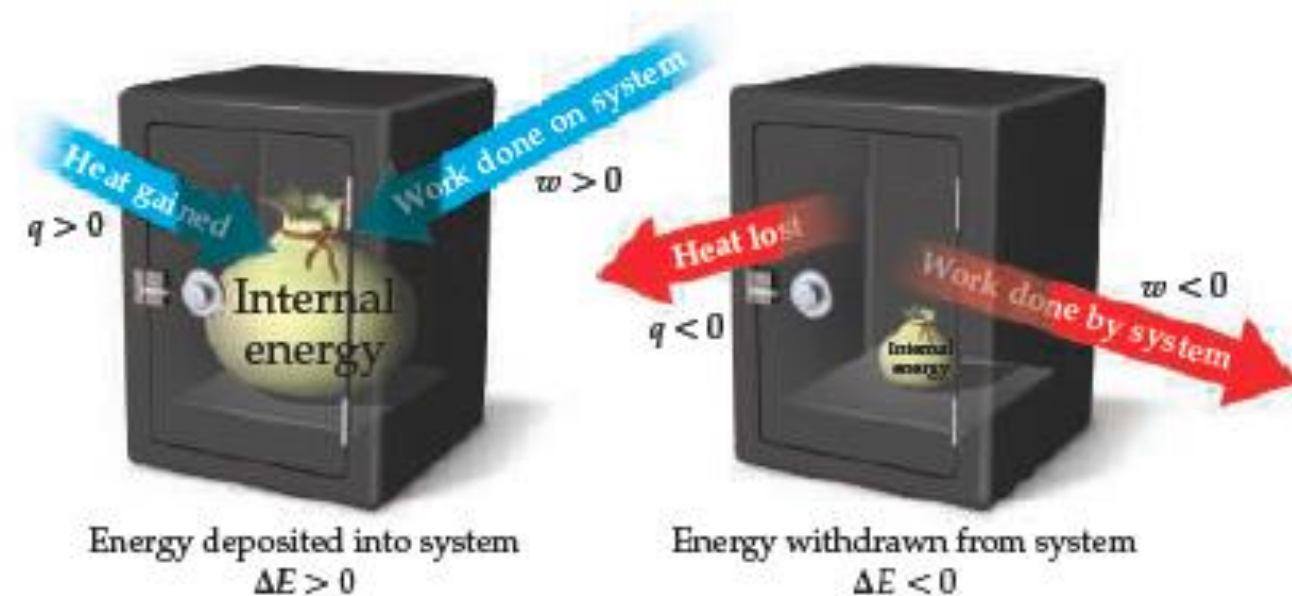


การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ ( $\Delta E$ ) ที่เกิดขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนความร้อน ( $q$ ) และงาน ( $w$ ) กับสิ่งแวดล้อม

$$\Delta E = q + w$$

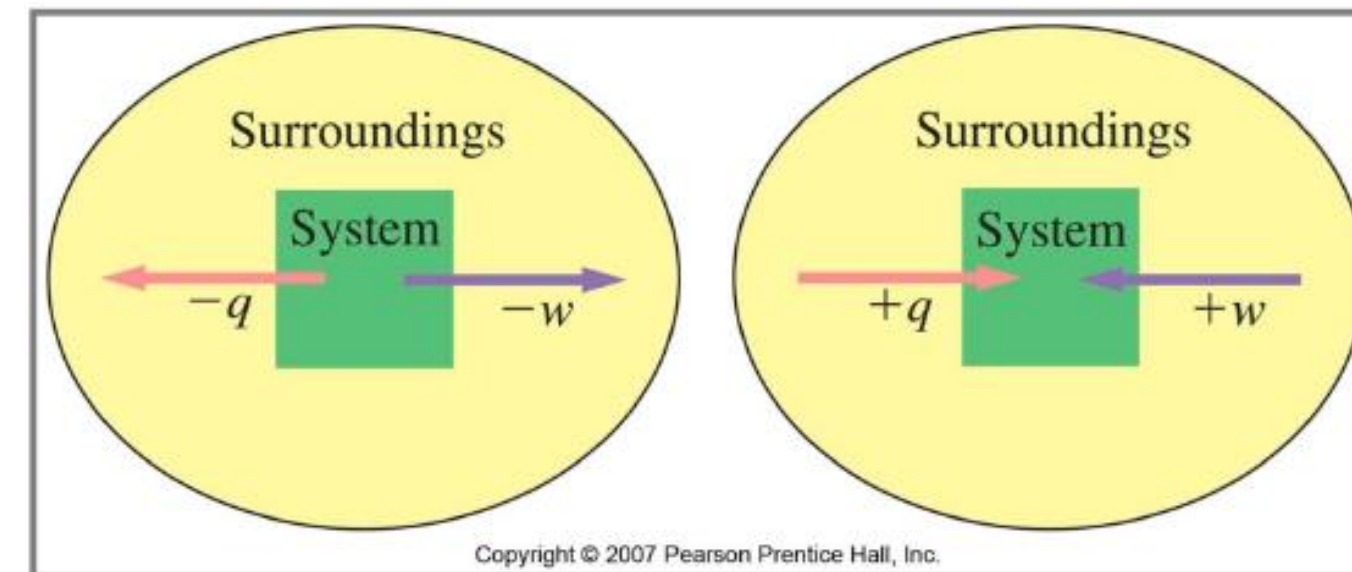


System is interior of vault



### เครื่องหมายของ $w$ และ $q$

เข้าสู่ระบบเป็นบวก ออกจากระบบเป็นลบ



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

$q$	+	$w$	=	$\Delta E$
+ (heat <i>absorbed</i> )		+ (work done <i>on</i> )		+ (energy <i>absorbed</i> )
+ (heat <i>absorbed</i> )		- (work done <i>by</i> )		Depends on the <i>sizes</i> of $q$ and $w$
- (heat <i>released</i> )		+ (work done <i>on</i> )		Depends on the <i>sizes</i> of $q$ and $w$
- (heat <i>released</i> )		- (work done <i>by</i> )		- (energy <i>released</i> )

Work done *by* a system on the surroundings  
(งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม ; งานขยายตัวของแก๊ส)

Work done *on* a system *by* the surroundings  
(งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ ; งานอัดตัวของแก๊ส)

# งาน (work; w)

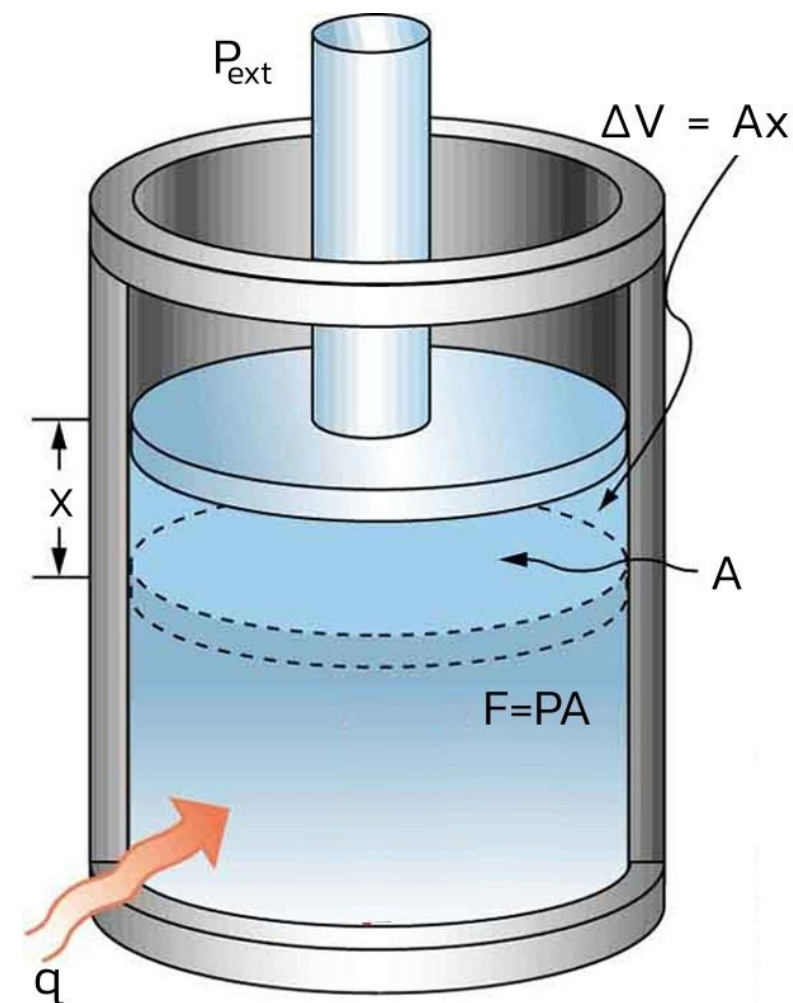
งาน (w) คือ พลังงานที่ถ่ายโอนผ่านขอบเขตของระบบ เนื่องจากแรงขับเคลื่อน หรือความต่างศักย์ของพลังงาน

งานทางอุณหพลศาสตร์สนใจเฉพาะงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบเนื่องจากความดันภายนอก ( $P_{ext}$ )

งาน หมายถึง ผลที่เกิดจากแรงกระทำต่อวัตถุ (F) และทำให้วัตถุเคลื่อนที่ได้ระยะทางหนึ่ง (x) โดยขนาดของงานจะมีค่าเท่ากับผลคูณของแรงกับระยะทางที่เคลื่อนที่ได้ในทิศทางเดียวกันกับแรง

$$w = Fx$$

$$dw = Fdx$$



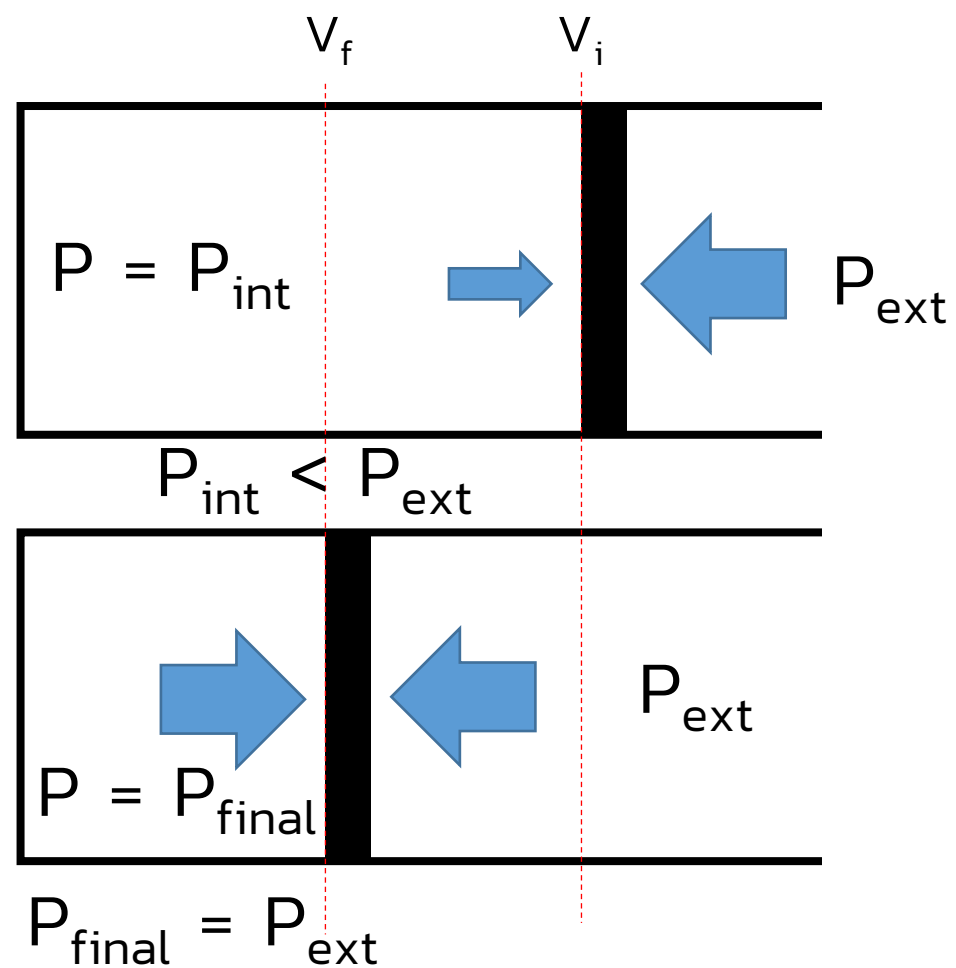
พิจารณาการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊ส (ระบบ) เนื่องจากแรงดันภายนอก

แก๊สจะขยายตัวต้านแรงดันภายนอก ทำให้งานมีค่าเป็นลบ (ไม่เกิดงาน)

$$w = -(F_{ext}x)$$

ถ้าระบบคือแก๊สในกระบอกสูบ งานจะเกิดได้ 2 แบบคือ

- 1) งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม (งานการขยายตัว) แก๊สขยายตัว ระบบมีปริมาตรเพิ่มขึ้น ( $V > 0$ )
- 2) งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ (งานการอัดตัว)  $F_{ext}$  ดันกระบอกสูบทำให้ระบบมีปริมาตรลดลง ( $V < 0$ )



งานที่ระบบได้รับจากสิ่งแวดล้อม  
 ปริมาตรแก๊สในกระบอกสูบจะหด  
 ตัว ( $V_f < V_i$ )  $\Delta V < 0$   
 ซึ่งงานจะเป็นบวก

$$w = -(F_{ext}x)$$

$$\text{จาก } F = P_{int}A$$

งานที่เกิดขึ้นเมื่อปริมาตรขยายตัว

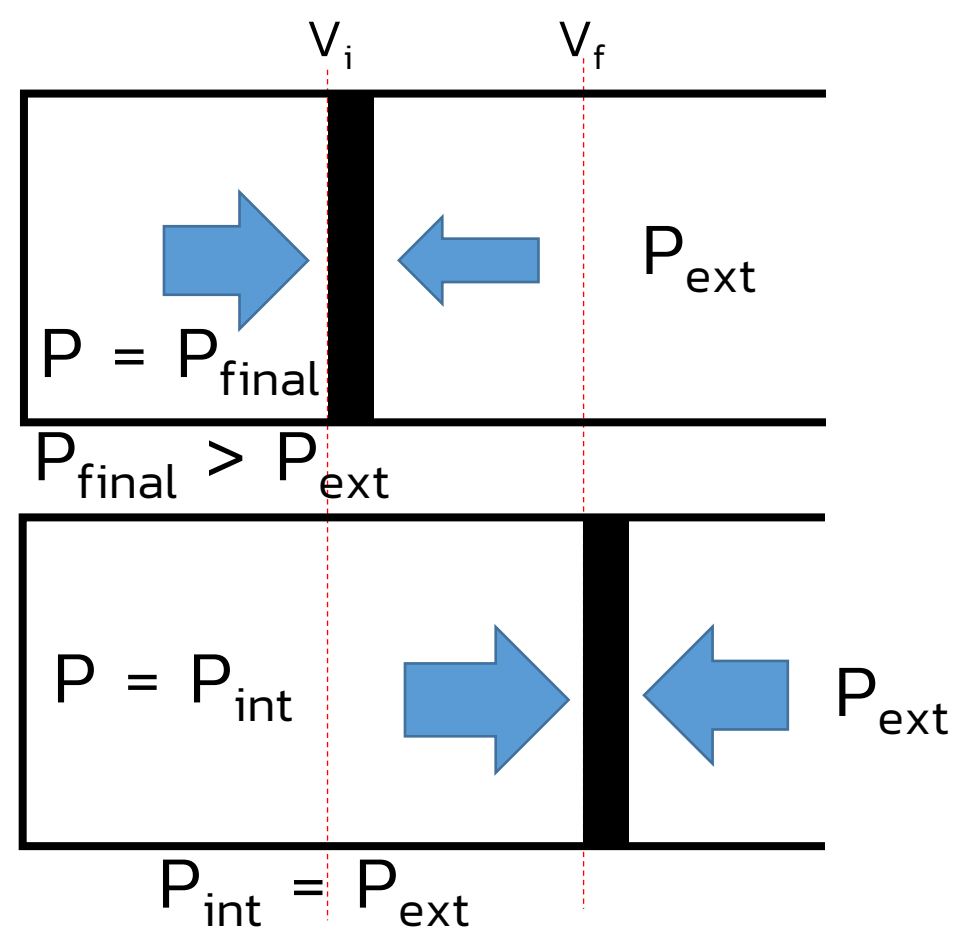
$$w = -F_{ext}x = -PAx$$

เนื่องจาก  $Ax = V$

$$w = -PV$$

$$= -P(V_f - V_i)$$

$$w = -P\Delta V$$



งานที่ระบบทำให้สิ่งแวดล้อม  
 ปริมาตรแก๊สในกระบอกสูบจะ  
 ขยายตัว ( $V_f > V_i$ )  $\Delta V > 0$   
 ซึ่งงานจะเป็นลบ

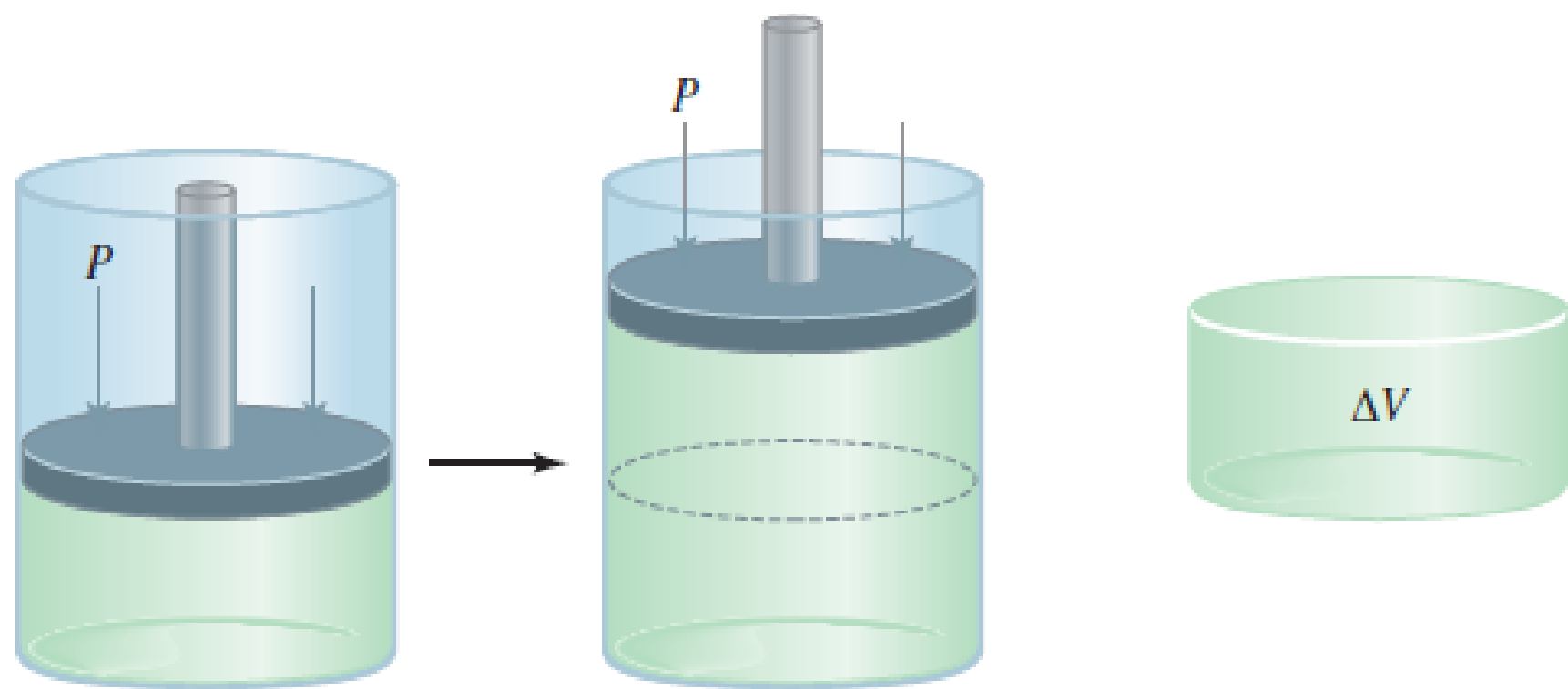
## #การคำนวณหางาน

- ความดันภายนอก (P) คงที่
- ความดันภายนอก (P) เป็นศูนย์ (Free expansion) ขยายตัวในสุญญากาศ
- ความดันภายนอกมีขนาดใกล้เคียงกับความดันภายใน ( $P_{\text{ext}} \approx P_{\text{int}}$ ) แก๊สจะขยายตัวหรือหดตัวอย่างช้าๆ

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

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} 0 dV$$
$$= 0$$

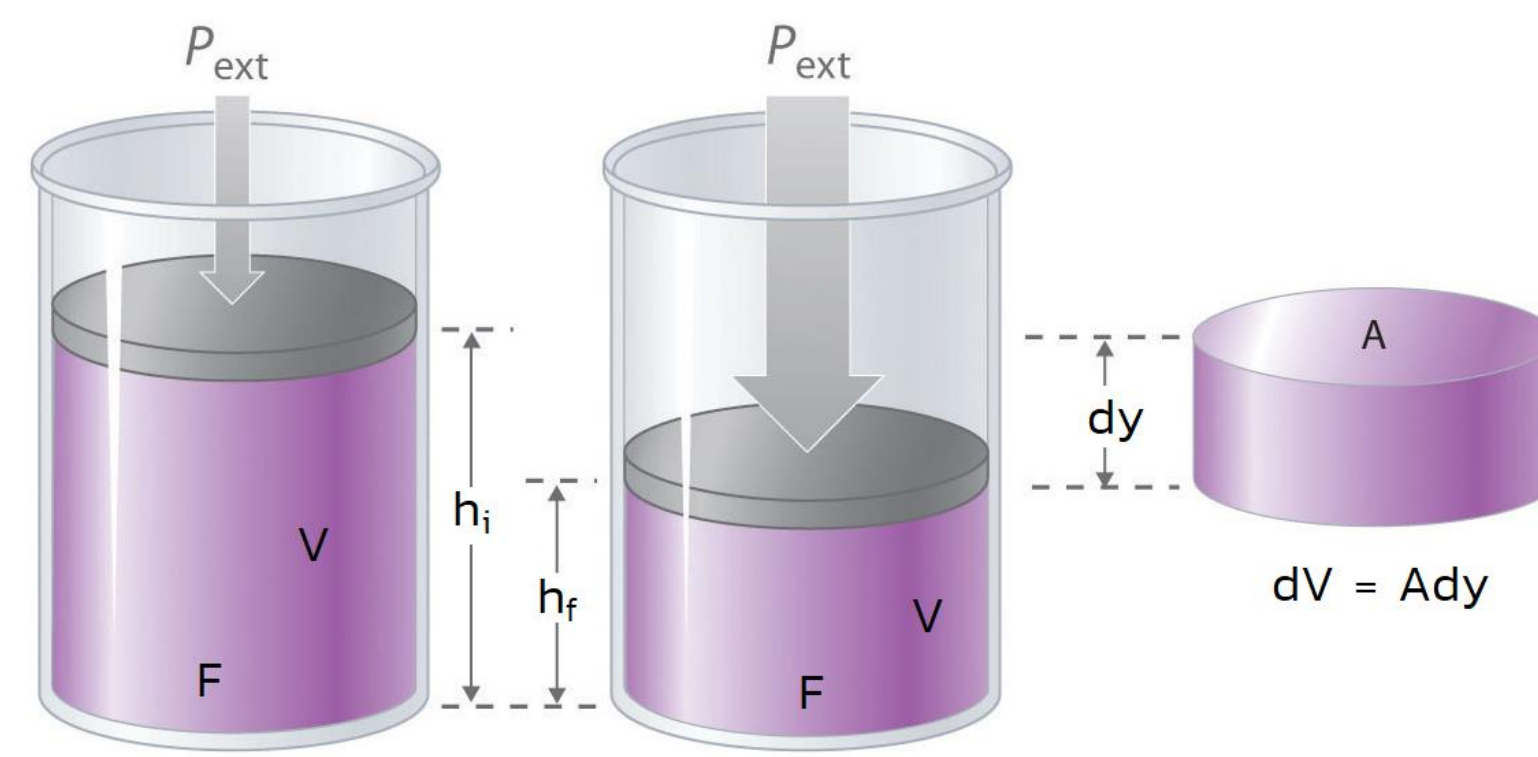
$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$
$$= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



$$w = -P\Delta V = -P(V_f - V_i)$$

งานที่ทำโดยแก๊สในระบบต่อลูกสูบในระบบอกสูบ  
(ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม)

$V_f > V_i$  งานจะเป็นลบ



$$w = -P\Delta V = -P(V_f - V_i)$$

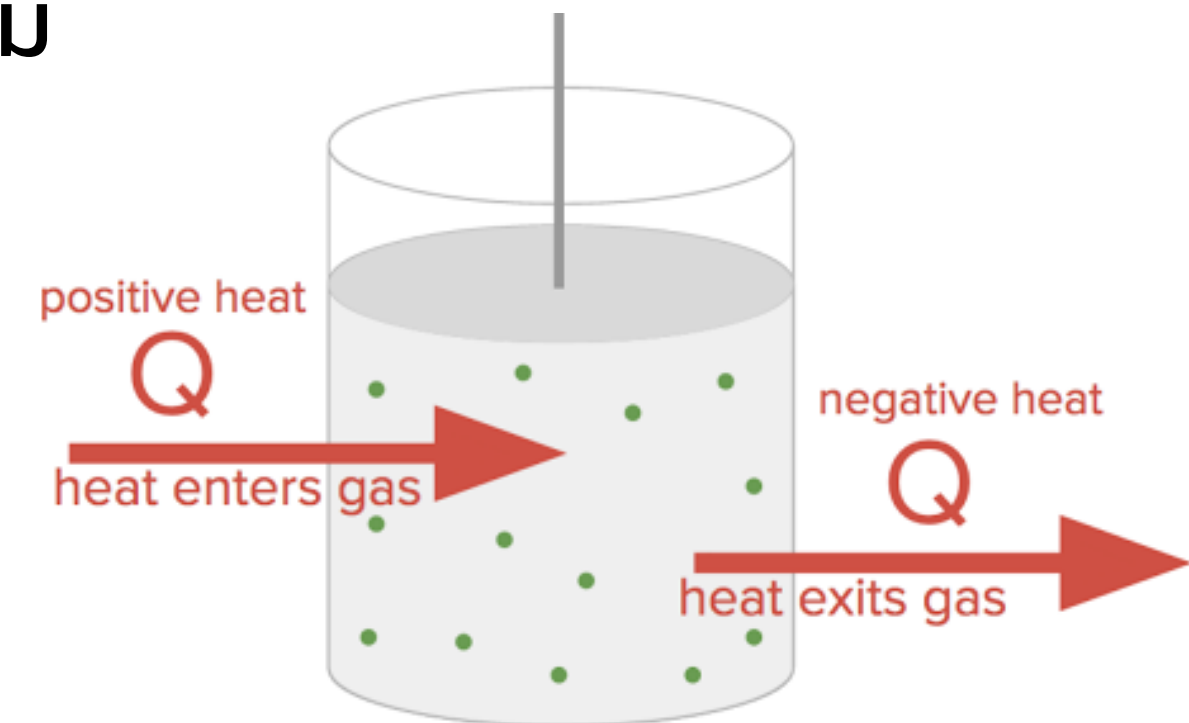
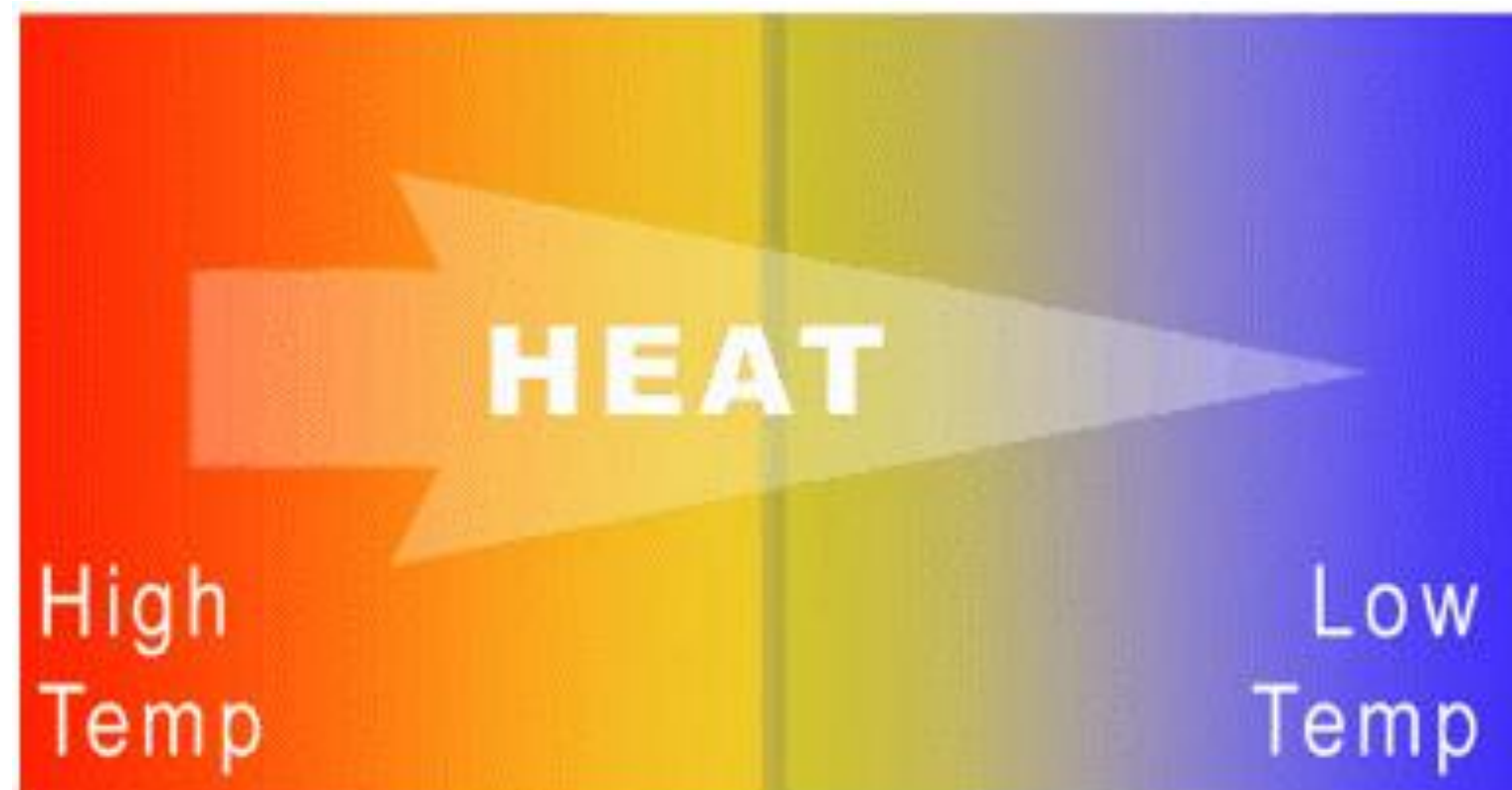
งานที่ทำโดยลูกสูบที่กระทำกับแก๊สในระบบ  
(สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ)

$V_f < V_i$  งานจะเป็นบวก

# ความร้อน (q)

ความร้อน (heat;  $q$ ) คือ พลังงานที่สามารถถ่ายโอนผ่านขอบเขตของระบบได้ เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม โดยมีทิศทางในการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า

ความร้อน ไม่เป็นฟังก์ชันสภาวะ



การกำหนดเครื่องหมายของความร้อนถือหลัก

- การถ่ายโอนความร้อนเข้าสู่ระบบ ซึ่งจะทำให้ระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น กำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นบวก (+)
- การถ่ายโอนความร้อนออกจากระบบ ซึ่งจะทำให้ระบบมีพลังงานลดลง กำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นลบ (-)

## #ความจุความร้อน (heat capacity; C)

“ปริมาณของพลังงานความร้อนที่ทำให้สารใด ๆ จำนวนหนึ่งมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส”

- เมื่อวัตถุมวล  $m$  ได้รับพลังงานความร้อนเข้าไป  $\Delta q$  และมีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป  $\Delta T$  ดังนั้น ถ้าต้องการให้อุณหภูมิของวัตถุเปลี่ยนแปลงไป 1 หน่วย ต้องใช้ความร้อน  $\Delta q/\Delta T$
- ความจุความร้อนเป็นปริมาณสเกลาร์มีหน่วยเป็น J/K หรือ cal/°C

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

เมื่อ  $C$  = ความจุความร้อน

$q$  = พลังงานความร้อน (cal หรือ J)

$T$  = อุณหภูมิ



# #ความจุความร้อนจำเพาะ (specific heat capacity; $c$ , $s$ )

“ปริมาณความร้อนที่ทำให้สารมวล 1 หน่วย (kg) มีอุณหภูมิสูงขึ้น  $1^{\circ}\text{C}$ ”

เช่น น้ำ (ของเหลว) มวล 1 kg ต้องการปริมาณความร้อนที่ทำให้  
น้ำมวล 1 kg มีอุณหภูมิสูงขึ้น  $1^{\circ}\text{C}$  เท่ากับ  $4.186 \text{ kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$

$$c = \frac{q}{m\Delta T}$$

เมื่อ  $m$  คือมวลของสาร  
ปริมาณความร้อน  $q$  คำนวณได้จาก

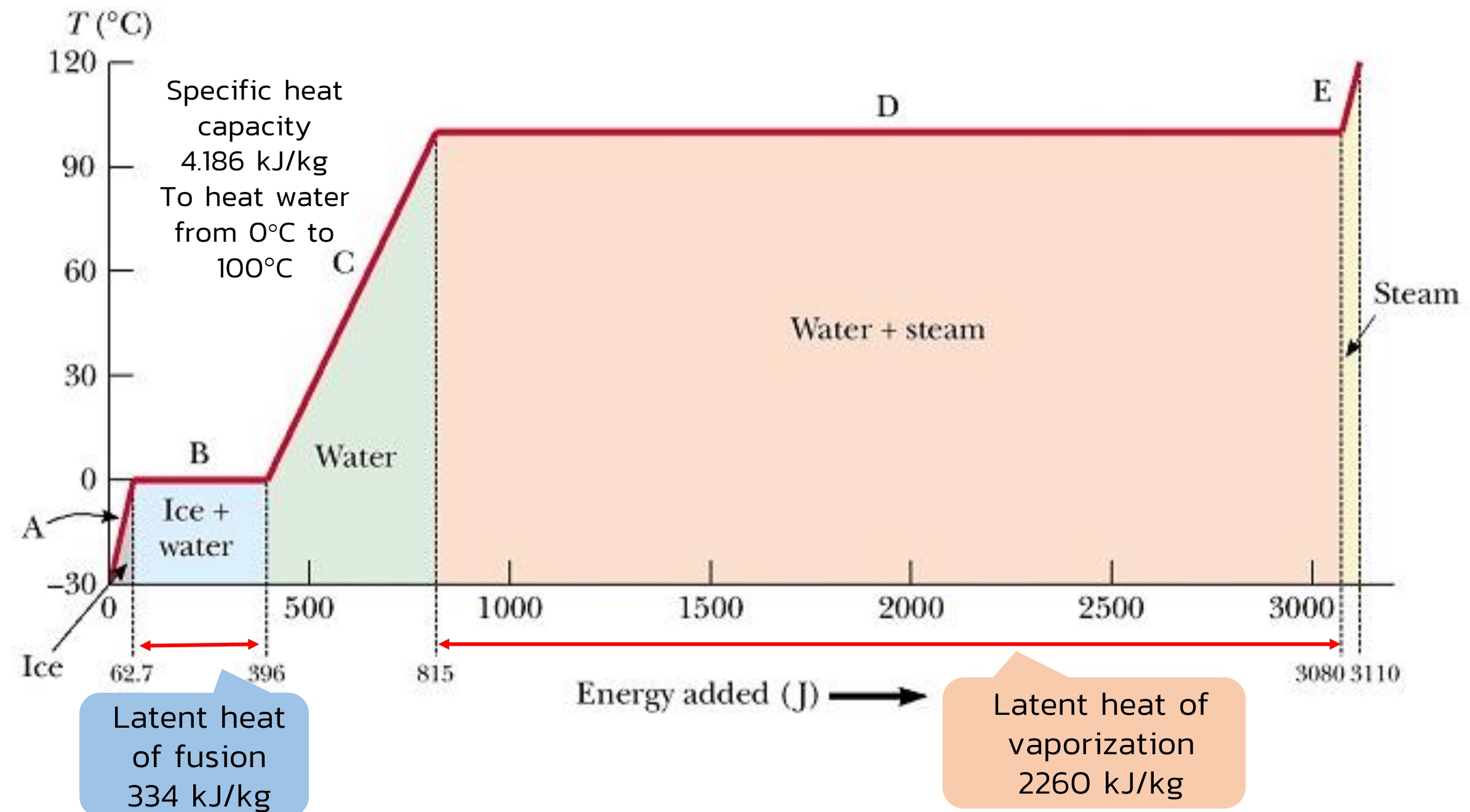
$$q = mc\Delta T$$

**TABLE 14–1 Specific Heats**  
(at 1 atm constant pressure and  $20^{\circ}\text{C}$   
unless otherwise stated)

Substance	Specific Heat, $c$	
	kcal/kg $\cdot$ $^{\circ}\text{C}$ (= cal/g $\cdot$ $^{\circ}\text{C}$ )	J/kg $\cdot$ $^{\circ}\text{C}$
Aluminum	0.22	900
Alcohol (ethyl)	0.58	2400
Copper	0.093	390
Glass	0.20	840
Iron or steel	0.11	450
Lead	0.031	130
Marble	0.21	860
Mercury	0.033	140
Silver	0.056	230
Wood	0.4	1700
Water		
Ice ( $-5^{\circ}\text{C}$ )	0.50	2100
Liquid ( $15^{\circ}\text{C}$ )	1.00	4186
Steam ( $110^{\circ}\text{C}$ )	0.48	2010
Human body (average)	0.83	3470
Protein	0.4	1700

# #ความร้อนแฝง (Latent heat)

ปริมาณความร้อนที่ทำให้สารเปลี่ยนสถานะ โดยที่อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่สารกำลังเปลี่ยนสถานะ



## ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว ( $L_{fus}$ )

- ความร้อนที่ส่งถ่ายไปในก้อนน้ำแข็งจะเริ่มละลายกลายเป็นน้ำ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว พลังงานภายนอกจะถูกดูดเข้าสู่ระบบเพื่อใช้ในการหลอมเหลวเป็นของเหลวทั้งหมด แต่การเปลี่ยนสถานะช่วงนี้น้ำมีอุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  (ช่วง B)

## ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ ( $L_{vap}$ )

- เมื่อน้ำได้รับความร้อนทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึง  $100^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นจุดเดือดของน้ำ เมื่อน้ำเดือดได้รับความร้อนจะยังคงมีอุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  แต่จะเปลี่ยนไปเป็นไอน้ำซึ่งเป็นสถานะแก๊ส และระบบจะต้องดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอโดยอุณหภูมิคงที่ (ช่วง D)

## ความร้อนแฝงจำเพาะ (specific latent heat)

คือ ปริมาณความร้อนที่สารมวล 1 หน่วย ได้รับหรือคายออกเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะ โดยที่อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง

- ความร้อนที่ทำให้น้ำแข็ง 1 กรัม อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  หลอมเหลวกลายเป็นน้ำหมดที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  จะใช้ความร้อน 333 J (79.9 cal)
- ความร้อนที่ทำให้น้ำ 1 กรัม อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  กลายเป็นไอน้ำหมดที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  จะใช้ความร้อน 2,260 J (540 cal)

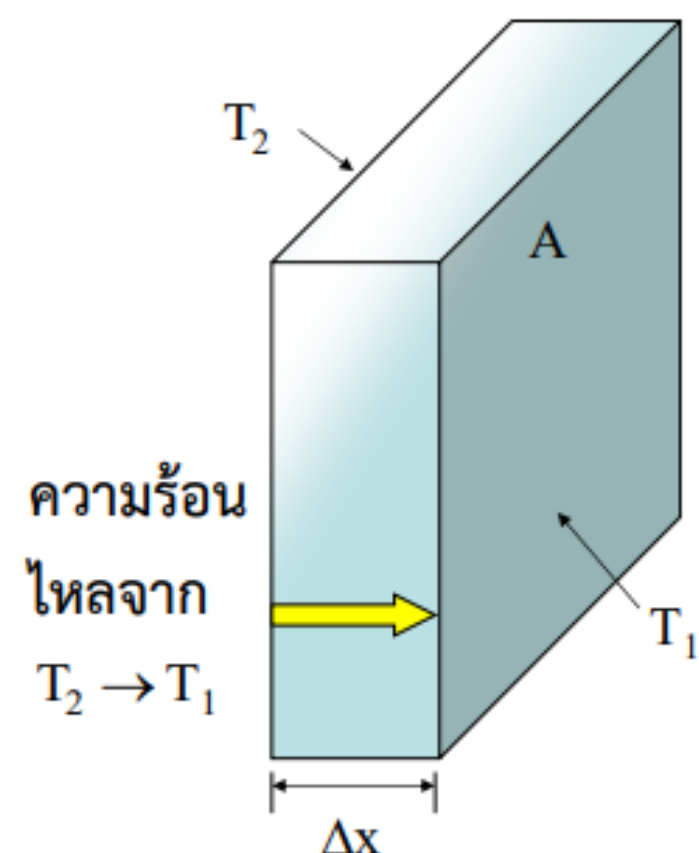
สาร	จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว		จุดเดือด ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ	
		cal/g	J/g		(cal/g)	J/g
แอมโมเนีย	-77.8	79.3	332	-33.4	327	1,370
เบนซีน	5.5	30.1	126	80.1	94.1	394
เอทานอล	-114.4	24.9	104.2	78.3	204	855
ซีลีเนียม	-269.65	1.25	5.23	-268.93	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	$2.26 \times 10^3$
ตะกั่ว	327.3	5.85	24.5	1,750	207.8	870
เงิน	660	21.50	88.2	2,450	556	$2.33 \times 10^3$
ทอง	1,063	15.40	64.4	2,660	377	$1.58 \times 10^3$
ทองแดง	1,083	32	134	1,187	1,208	$5.06 \times 10^3$
ปรอท	-38.8	2.72	11.4	356.6	70.7	296

## #การถ่ายเทความร้อน

พลังงานที่ส่งถ่ายระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิ เป็น อัตราการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

### การนำความร้อน (heat conduction)

ความร้อนจะถูกส่งถ่ายระหว่างระบบสองระบบโดยผ่านตัวกลางที่เชื่อมระหว่างระบบ



เกิดการถ่ายเทความร้อนผ่านตัวกลางจากตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูงไปยังตำแหน่งที่มีอุณหภูมิต่ำ

### การพาความร้อน (conduction)

เป็นกระบวนการถ่ายเทความร้อนที่เป็นผลมาจากมวลสารได้รับความร้อนแล้วมีการเคลื่อนย้ายจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่ง

### การแผ่รังสีความร้อน (radiation)

อัตราการแผ่รังสีของวัตถุเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกำลังสี่ของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ตามกฎของสเตฟาน (Stefan's law)

$$P = \sigma A e T^4$$

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

$\sigma$  = ค่าคงที่สากล เท่ากับ  $W/m^2$

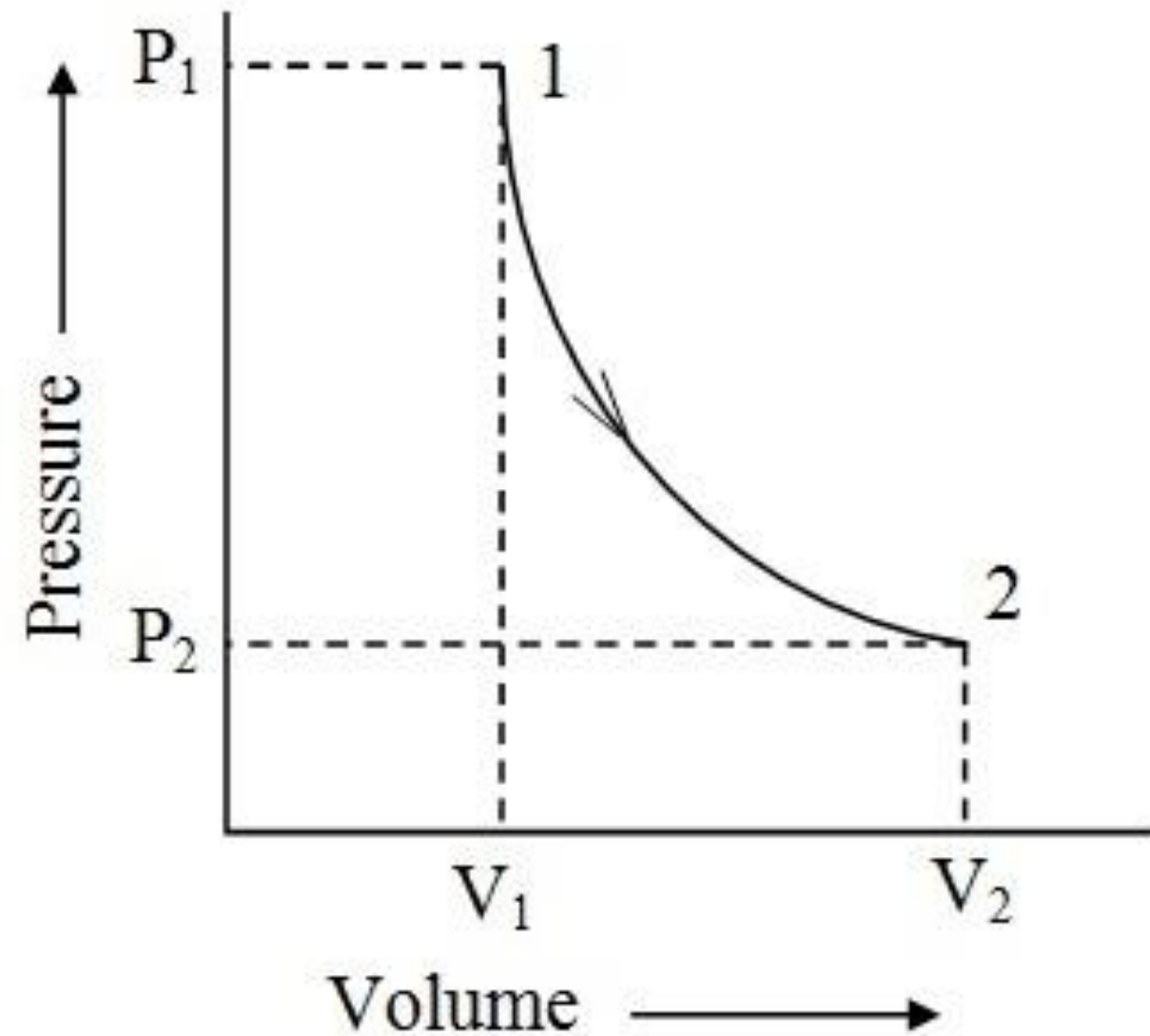
$A$  = พื้นที่ผิวของวัตถุ มีหน่วยเป็น  $m^2$

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

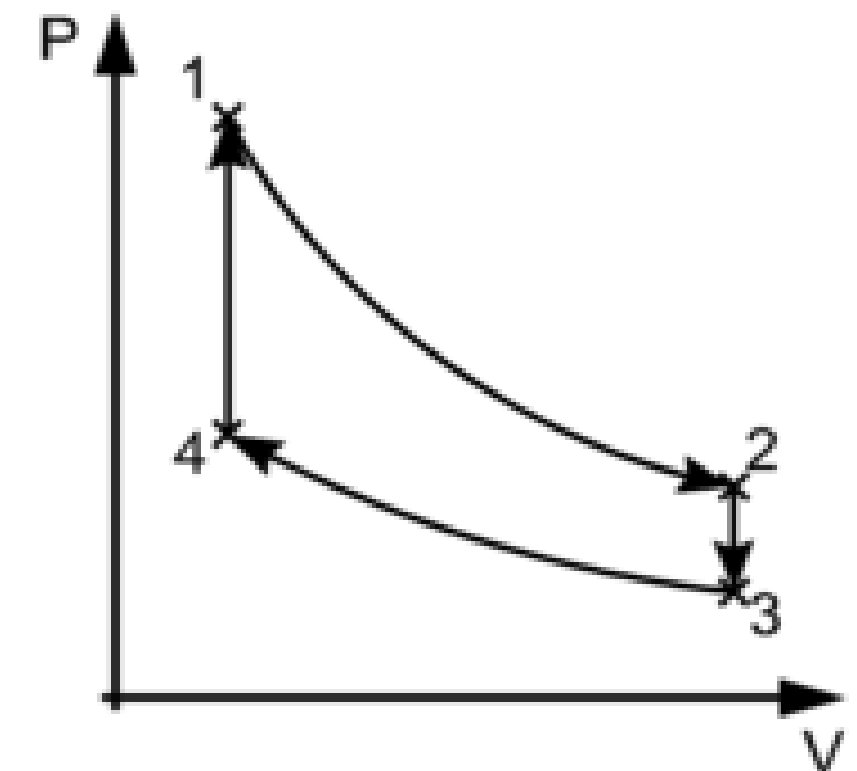
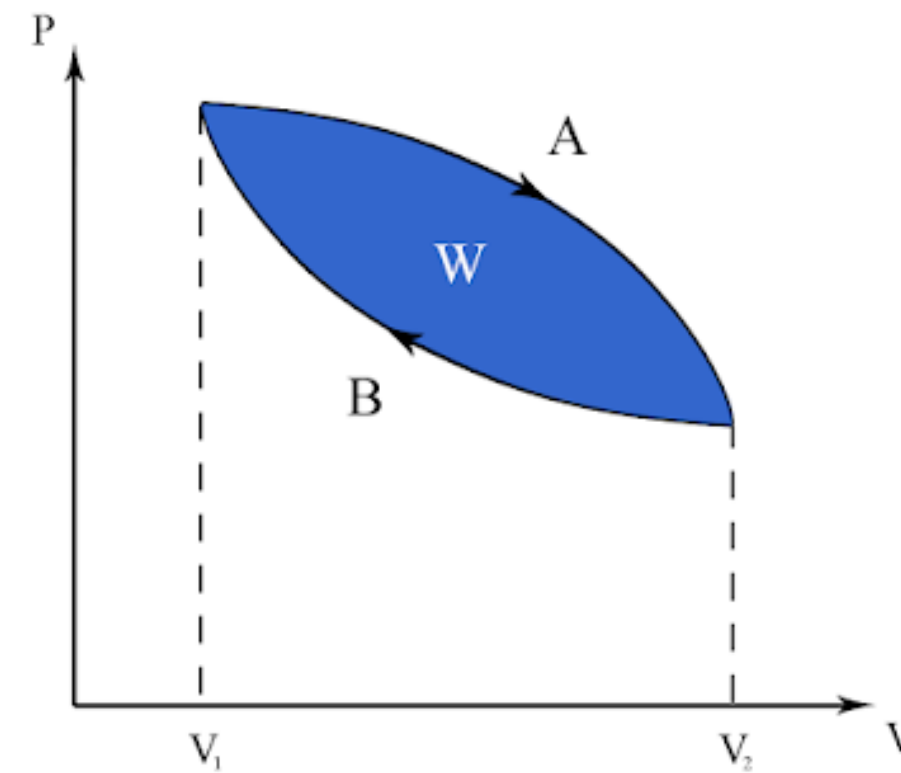
$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์

# กระบวนการทางอุณหพลศาสตร์

กระบวนการทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic process) คือวิถี (path) ของการเปลี่ยนแปลงสถานะของระบบจากสถานะสมดุลหนึ่งไปยังสถานะสมดุลอีกสถานะหนึ่ง



วัฏจักรทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic cycle) คือ การเกิดกระบวนการจากสถานะเริ่มต้นหนึ่งเปลี่ยนแปลงไปเป็นสถานะสุดท้าย โดยที่ระบบดำเนินผ่านสถานะต่าง ๆ แล้วกลับสู่สถานะเริ่มต้นอีกครั้ง เมื่อระบบได้กลับสู่สถานะเริ่มต้นแล้ว ไม่ว่าจะผ่านที่กระบวนการและที่สถานะก็ตาม สมบัติของระบบจะเหมือนกับสมบัติที่สถานะเริ่มต้นเดิมทุกประการ



# #กระบวนการทางอุณหพลศาสตร์

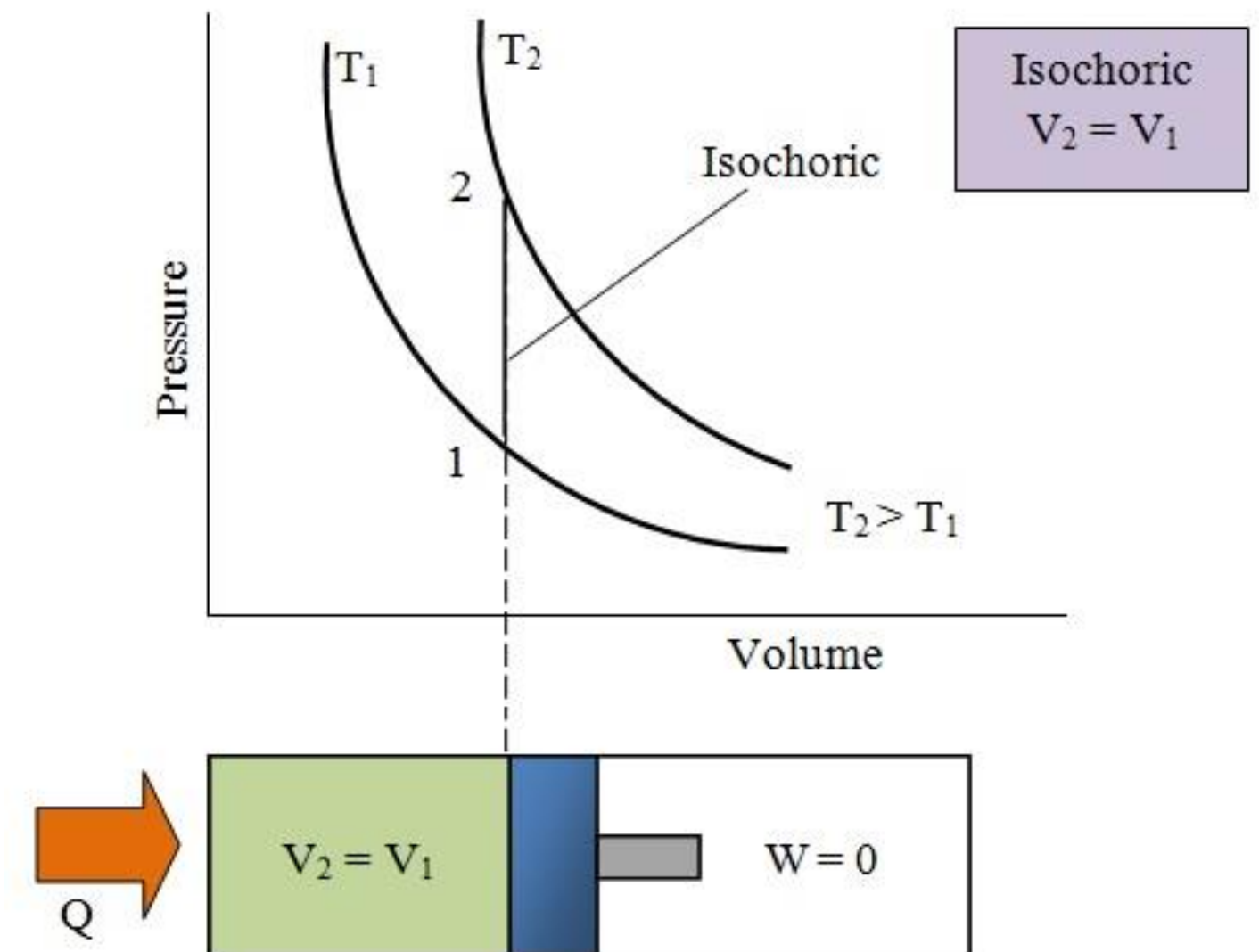
## (1) กระบวนการปริมาตรคงที่ (isometric process)

กระบวนการที่เกิดขึ้นโดยปริมาตรของระบบมีค่าคงที่

- กระบวนการนี้จะไม่มีการทำงาน
- ถ้าระบบได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นแต่ปริมาตรของระบบยังคงที่ ความร้อนทั้งหมดที่ระบบได้รับจะทำให้พลังงานภายในระบบเพิ่มขึ้น
- ตัวอย่างการผสมของอากาศกับไอของแก๊สโซลีนในกระบอกสูบของเครื่องยนต์ขณะเริ่มจุดระเบิด อุณหภูมิและความดันจะเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใด แต่ ณ ขณะเวลานั้นปริมาตรของกระบอกสูบยังไม่มีเปลี่ยนแปลง

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

$$w = 0$$



# #กระบวนการทางอุณหพลศาสตร์

## (2) กระบวนการความดันคงที่ (isobaric process)

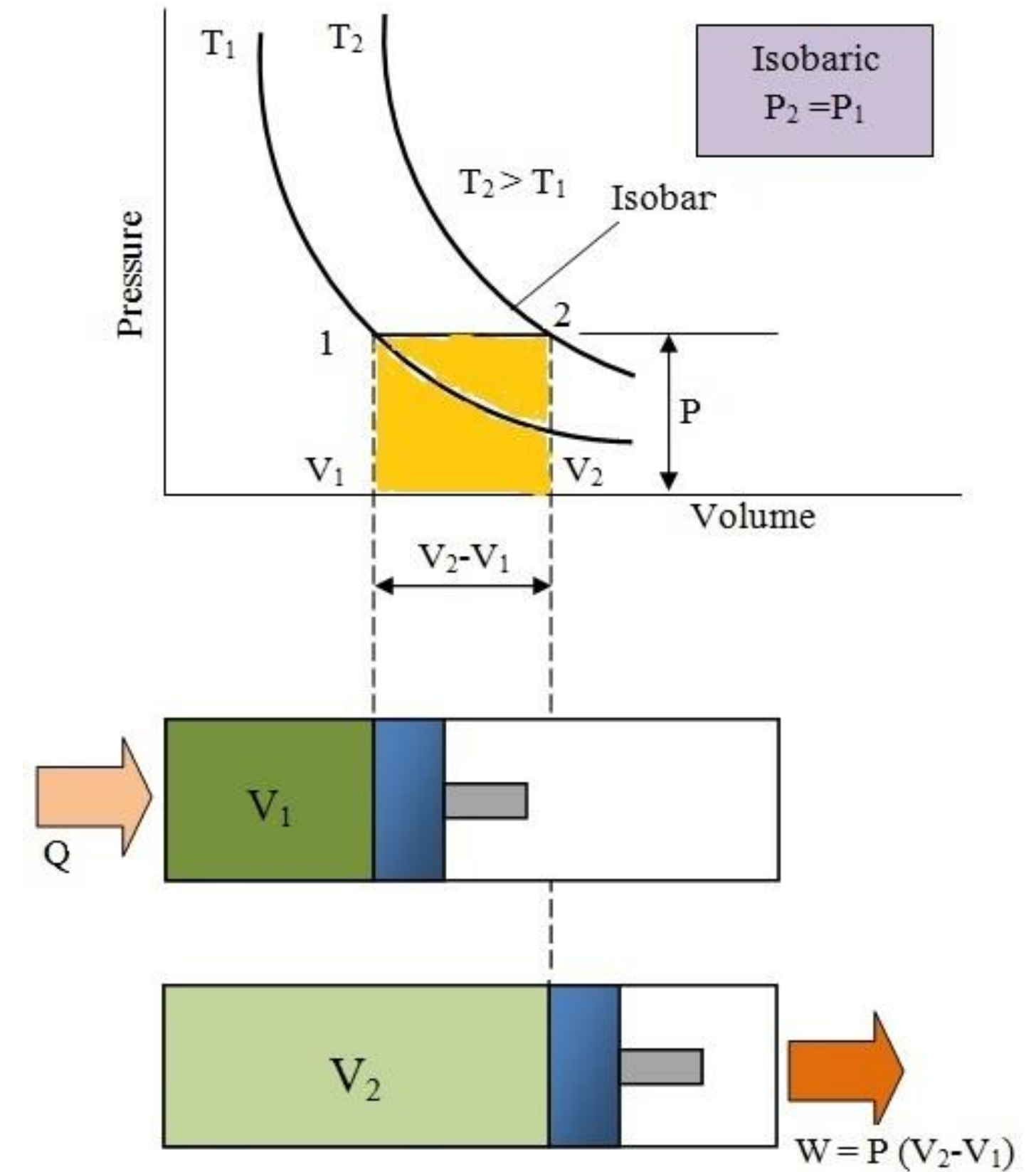
กระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันของระบบมีค่าคงที่

- การต้มน้ำให้เดือดเป็นไอที่ความดันสม่ำเสมอ ในกระบวนการนี้การถ่ายเทความร้อนและการทำงานจะไม่เป็นศูนย์ โดยงานที่ทำจะเท่ากับผลคูณของความดันกับปริมาตรที่เปลี่ยนไป

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

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

$$w = -P(V_f - V_i)$$



# #กระบวนการทางอุณหพลศาสตร์

(3) กระบวนการอุณหภูมิคงที่ (isothermal process)  
กระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิของระบบคงที่

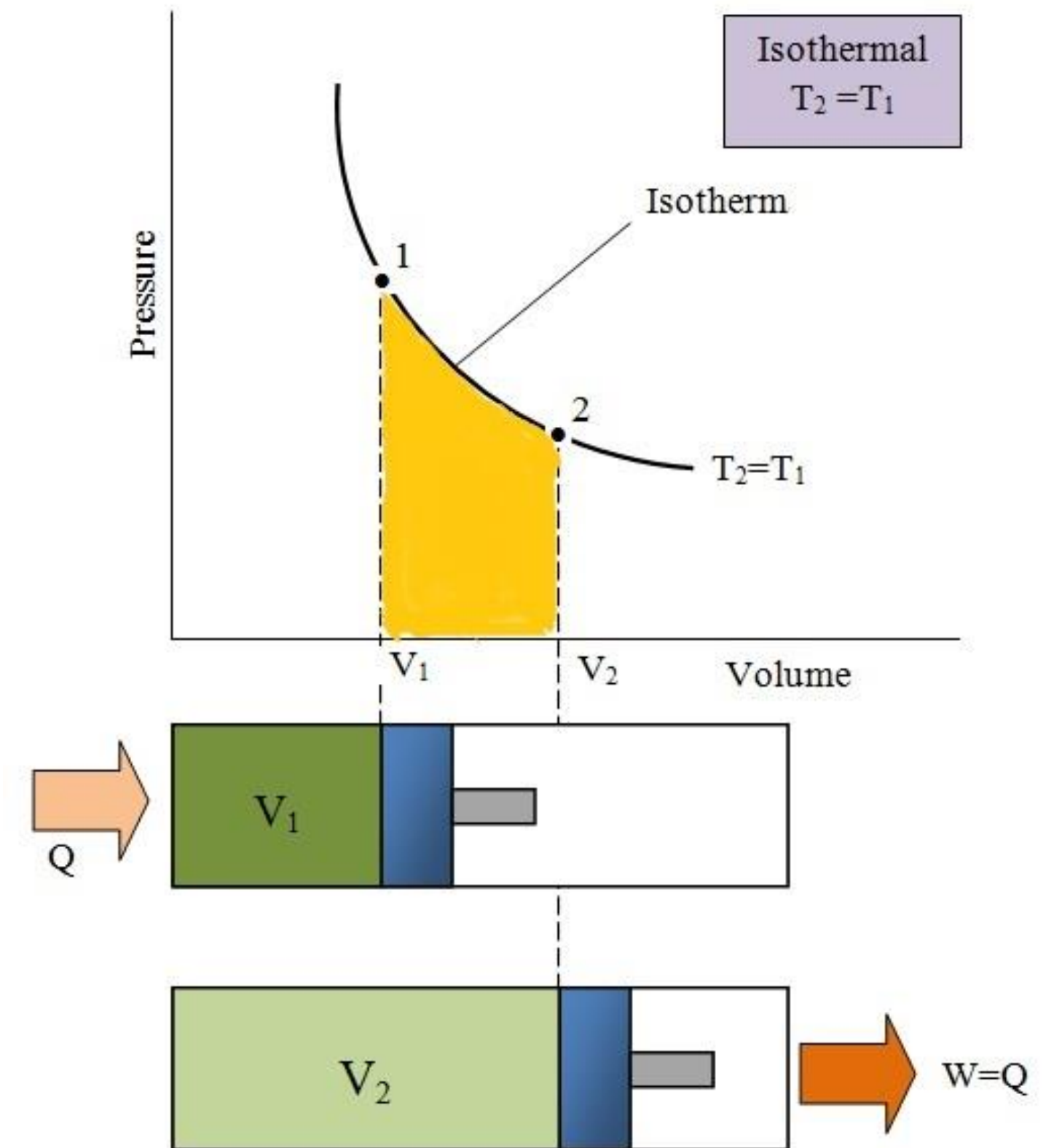
- กระบวนการของแก๊สอุดมคติที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของบอยล์ ( $PV = \text{ค่าคงที่}$ ) ถ้าเขียนกราฟระหว่างความดันกับปริมาตร จะได้กราฟที่เป็นรูปไฮเปอร์โบลาเรียกว่า เส้นไอโซเทอม (isotherm)
- ตัวอย่างกระบวนการหลอมละลายของน้ำแข็งเมื่อได้รับความร้อน หรือการเดือดของน้ำกลายเป็นไอ

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

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

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

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



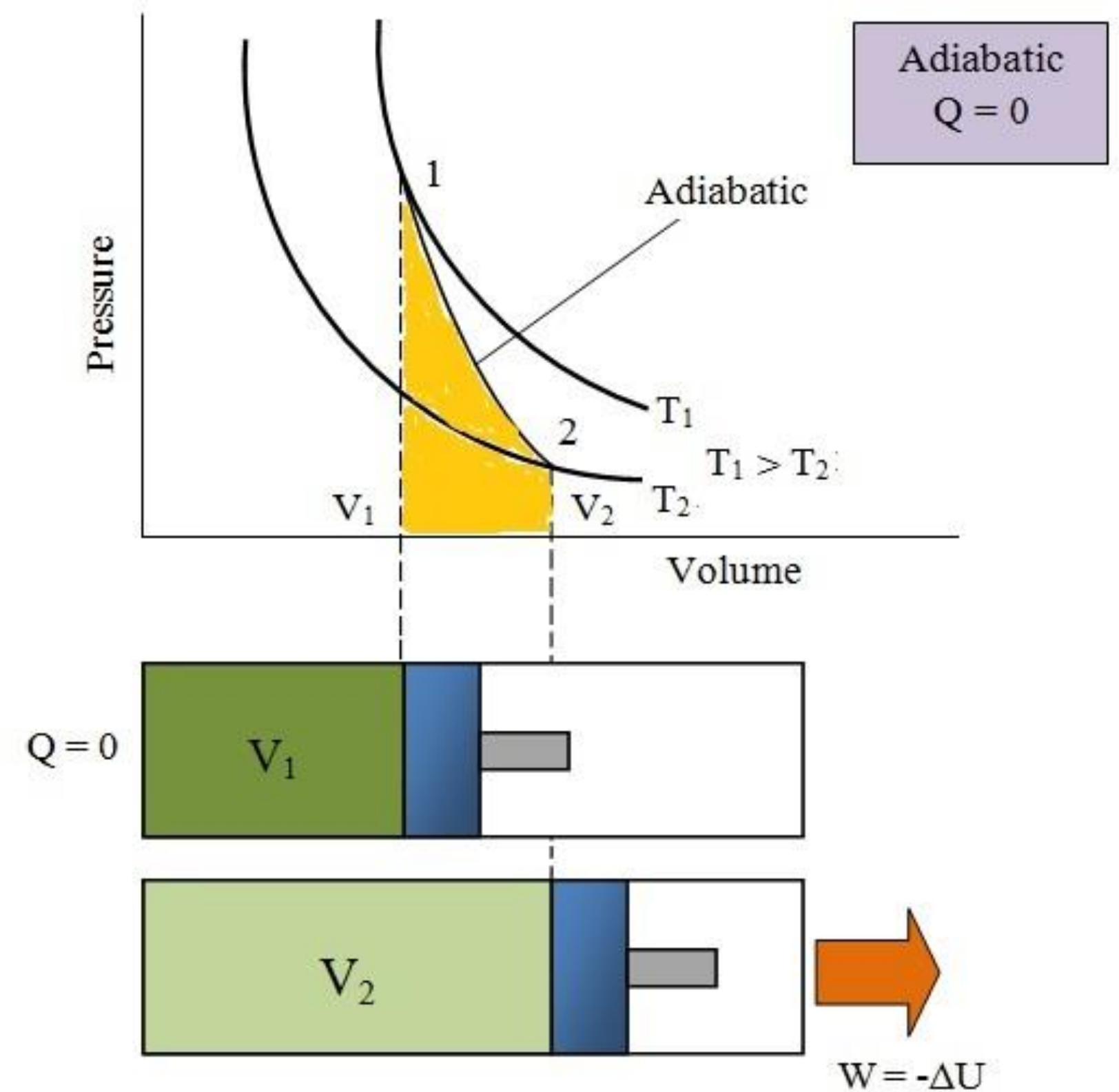


## #กระบวนการทางอุณหพลศาสตร์

### (4) กระบวนการอะเดียแบติก (adiabatic process)

กระบวนการที่เกิดขึ้นโดยไม่มีความร้อนถ่ายโอนเข้าหรือออกจากระบบ หรือเป็นระบบที่มี  $q$  เท่ากับศูนย์

- กระบวนการที่เกิดขึ้นกับแก๊สภายในกระบอกสูบที่หุ้มฉนวน หรือระบบที่มีฉนวนหุ้มอย่างดี
- ระบบที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมเป็นต้น



## กระบวนการคายความร้อน (exothermic process)

กระบวนการที่ระบบถ่ายเทพลังงานให้กับ  
สิ่งแวดล้อม ทำให้ระบบมีพลังงานลดลง ส่วน  
สิ่งแวดล้อมมีพลังงานสูงขึ้น (อุณหภูมิสูงขึ้น)  
 $\Delta H$  มีเครื่องหมายเป็นลบ  
ระบบ  $\rightarrow$  พลังงาน (ความร้อน)  $\rightarrow$  สิ่งแวดล้อม



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

เขียนค่าความร้อนไว้ด้านขวาของสมการเคมี

## กระบวนการดูดความร้อน (endothermic process)

กระบวนการที่ระบบดูดพลังงานให้กับสิ่งแวดล้อม  
ทำให้ระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น ส่วนสิ่งแวดล้อมมี  
พลังงานลดลง (อุณหภูมิลดลง)  
 $\Delta H$  มีเครื่องหมายเป็นบวก  
สิ่งแวดล้อม  $\rightarrow$  พลังงาน (ความร้อน)  $\rightarrow$  ระบบ



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

เขียนค่าความร้อนไว้ด้านซ้ายของสมการเคมี

# เอนทัลปี

เอนทัลปี (enthalpy: H) หรือ ความร้อนของปฏิกิริยา เป็นปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าหรือออกจากระบบในกระบวนการที่ความดันคงที่

- ใช้บอกถึงปริมาณความร้อนที่ถูกดูดเข้าไปหรือคายออกมาต่อโมลของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมี

$$H = E + PV \quad \dots(1)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \dots(2)$$

ภายใต้สภาวะความดันคงที่ การวัดการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) เป็นความแตกต่างระหว่างเอนทัลปีของสารผลิตภัณฑ์ ( $H_p$ ) กับเอนทัลปีของสารตั้งต้น ( $H_R$ ) หรืออาจกล่าวได้ว่า  $\Delta H$  มีค่าเท่ากับความร้อน ( $q$ ) ที่ระบบคายหรือดูดกลืนเมื่อเกิดปฏิกิริยา

$$\Delta H_{rxn} = H_p - H_R = q_p \quad \dots(3)$$

เอนทัลปีของปฏิกิริยาใด ๆ มีค่าเท่ากับ ปริมาณความร้อนของการเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ความดันคงที่สำหรับสารจำนวน 1 mol

จากสมการ  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$  ...(2)

ในกรณีของแข็งและของเหลว ปริมาตรคงที่ หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ๆ ( $\Delta V=0$ )

ดังนั้น  $\Delta H$  กับ  $\Delta E$  มีค่าใกล้เคียงกัน จะทำให้เอนทัลปีของปฏิกิริยาและพลังงานภายในมีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก

$$\Delta H = \Delta E \quad \dots(4)$$

$$\Delta E = q_p \quad \dots(5)$$

- ปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ระบบดูดกลืนความร้อนจากสิ่งแวดล้อม ค่า  $\Delta H$  มีค่าเป็นบวก
- ปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระบบคายความร้อนสู่สิ่งแวดล้อม ค่า  $\Delta H$  มีค่าเป็นลบ
- หน่วย แคลอรี (cal) และ จูล (J)
- 1 แคลอรี เท่ากับ 4.184 จูล

**สภาวะมาตรฐาน (standard states;  $\Delta H^\circ$ )**

สภาวะที่ระบบมีความดัน 1 atm (760 mmHg หรือ 101.325 kPa) อุณหภูมิ 25°C (หรือ 298.15 K) หรือถ้าเป็นสารละลายมีความเข้มข้นเท่ากับ 1 mol/L

ใช้สัญลักษณ์ ° แทนสภาวะมาตรฐาน

$\Delta H^\circ$  แทนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่ความดัน 1 atm อุณหภูมิ 25°C

**หมายเหตุ การกำหนดค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ต้องระบุสถานะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ความดันของแก๊ส ความเข้มข้น และอุณหภูมิด้วยเสมอ**

## ตัวอย่าง

น้ำแข็ง 1 โมล หลอมเหลวที่  $0^{\circ}\text{C}$  และ  $1\text{ atm}$  โดยใช้ความร้อน  $5\text{ kJ}$  จงคำนวณหา  $\Delta H$  และ  $\Delta E$  กำหนดให้ปริมาตรต่อโมลของน้ำแข็งและน้ำเท่ากับ  $0.0196\text{ L}$  และ  $0.0180\text{ L}$  ตามลำดับ

## วิธีคิด



เนื่องจากกระบวนการเกิดที่ความดันคงที่ ( $1\text{ atm}$ )

ดังนั้น  $\Delta H = q = 5\text{ kJ}$

จากสมการ

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

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

$$= 5,000\text{ J} - (1\text{ atm})(-0.0016\text{ L})$$

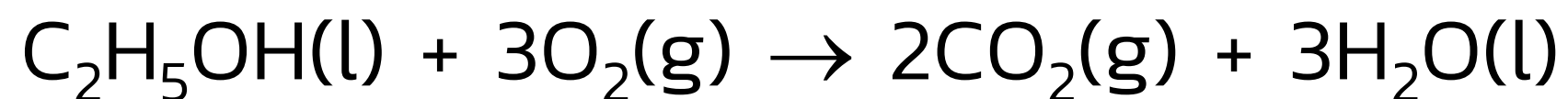
$$= 5,000\text{ J} + 0.0016\text{ L}\cdot\text{atm}$$

$$= 5,000\text{ J} + (0.0016\text{ L}\cdot\text{atm})(101.3\text{ J})$$

$$= 5,000.16\text{ J}$$

## ตัวอย่าง

กระบวนการสันดาป  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ใน Bomb calorimeter ให้พลังงาน  $1,364.34\text{ kJ}$  ที่  $298\text{ K}$  จงคำนวณหา  $\Delta H$  และ  $\Delta E$



## วิธีคิด

กระบวนการใน Bomb calorimeter นั้น V คงที่

$$\Delta E = q = 1,364.34\text{ kJ}$$

จากสมการ

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

จาก  $PV = nRT \gg \Delta(PV) = (\Delta n)RT$

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

$$= -2,478.8\text{ J} = -2.48\text{ kJ}$$

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

$$= 1,364.34\text{ kJ} + (-2.48\text{ kJ})$$

$$= -1,366.82\text{ kJ}$$

ปฏิกิริยาคายความร้อน  
(exothermic reaction)

เขียนค่าความร้อนไว้ด้านขวาของสมการเคมี



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

ปฏิกิริยาดูดความร้อน  
(endothermic reaction)

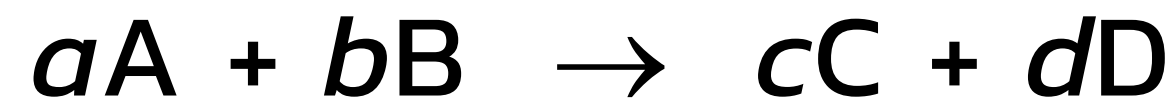
เขียนค่าความร้อนไว้ด้านซ้ายของสมการเคมี



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

## #เอนทัลปีของปฏิกิริยา ( $\Delta H_{\text{rxn}}$ ) มีค่าเท่ากับความร้อนของปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะความดันคงที่

- $\Delta H_{\text{rxn}}$  คำนวณได้จาก  $\Delta H^\circ_f$  ของแต่ละโมลของสารในปฏิกิริยา.
- ค่า  $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$  เป็นผลรวมของจำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์คูณกับ  $\Delta H^\circ_f$  แล้วลบด้วยผลรวมของจำนวนโมลของสารตั้งต้นคูณกับ  $\Delta H^\circ_f$



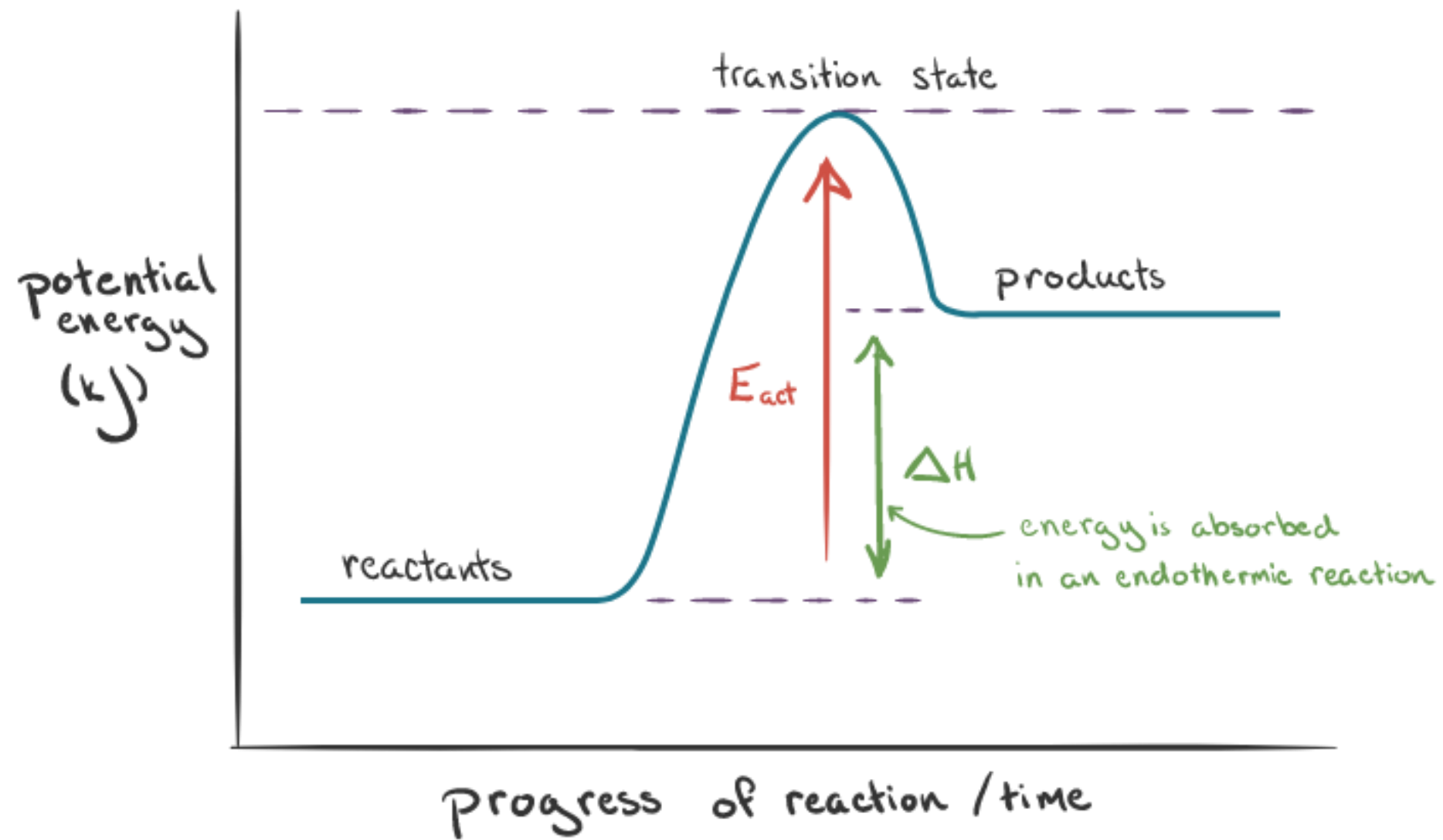
$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum m\Delta H^\circ_{f(\text{products})} - \sum n\Delta H^\circ_{f(\text{reactants})}$$

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

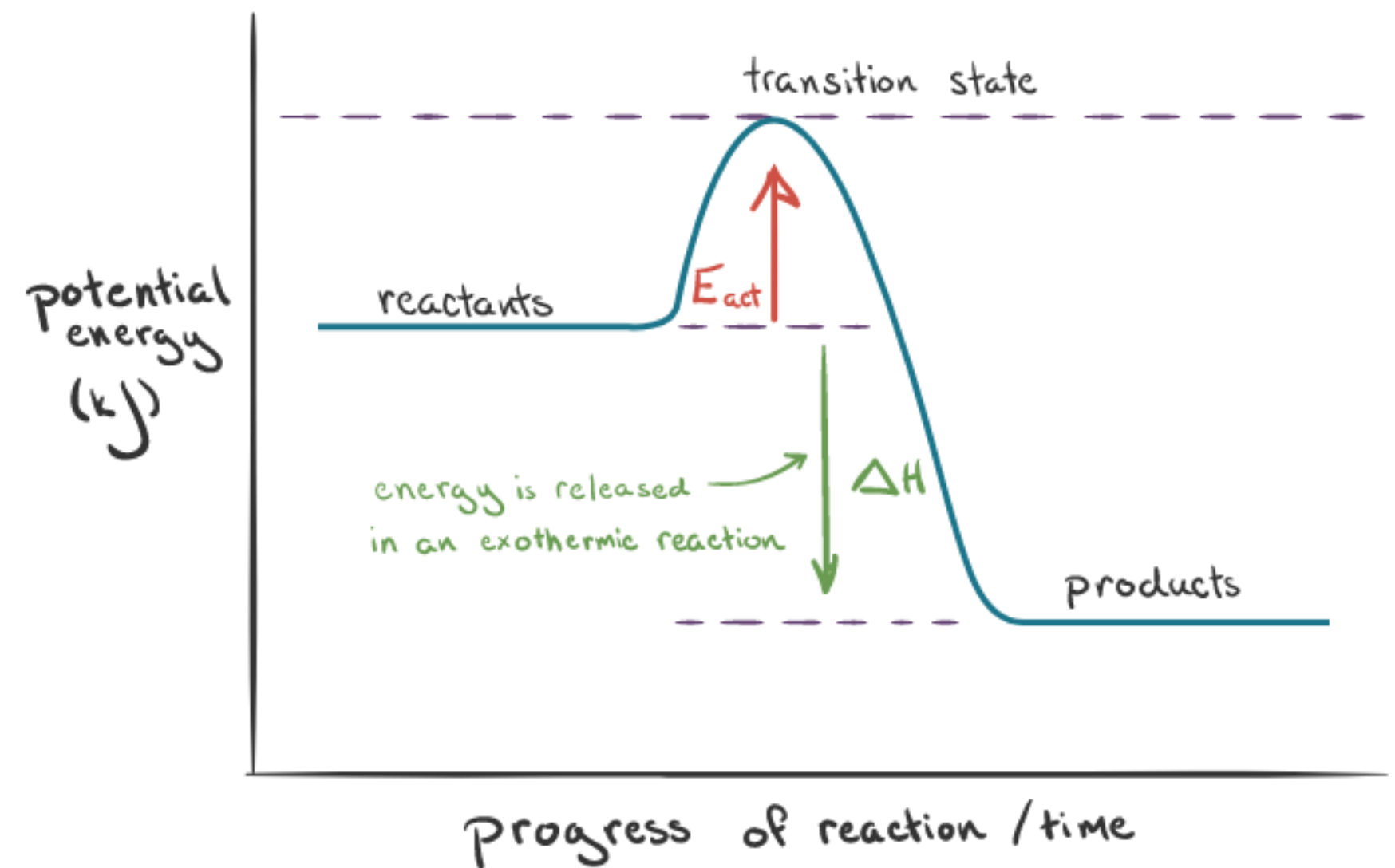
Type of Reaction	Example	$\Delta H$ (kJ/mol)
Heat of neutralization	$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	-56.2
Heat of ionization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	56.2
Heat of fusion	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	6.01
Heat of vaporization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$	44.0*
Heat of reaction	$\text{MgCl}_2(s) + 2\text{Na}(l) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s) + \text{Mg}(s)$	-180.2

\*Measured at 25°C. At 100°C, the value is 40.79 kJ.

# #เอนทัลปีของปฏิกิริยา



$$\Delta H > 0$$



$$\Delta H < 0$$

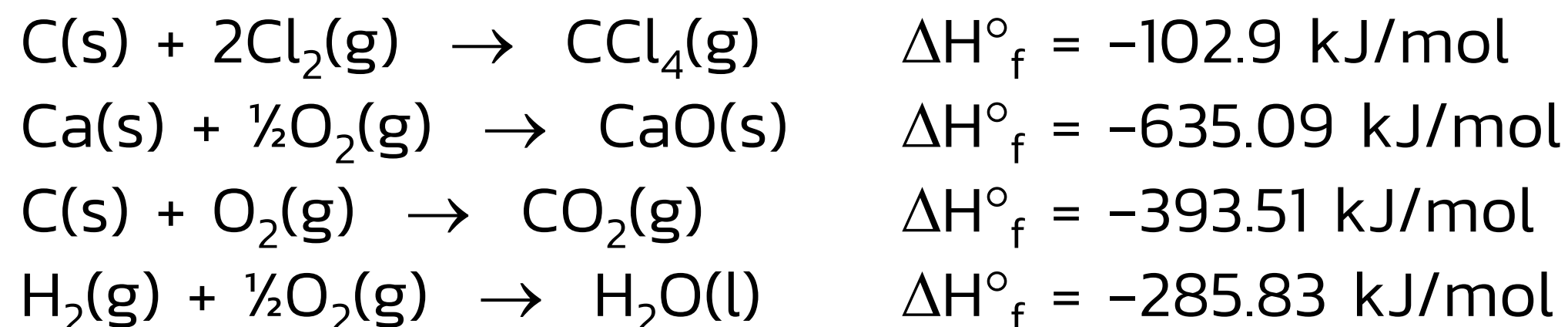


## #เอนทัลปีของชนิดปฏิกิริยาเคมี

### เอนทัลปีมาตรฐานของการเกิด

(standard enthalpy of formation ;  $\Delta H^\circ_f$ )

- การเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบ 1 โมล จากธาตุมาตรฐานในธรรมชาติที่รวมตัวกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ที่สภาวะมาตรฐาน
- $\Delta H^\circ_f$  ของธาตุมาตรฐานในธรรมชาติมีค่าเท่ากับ 0



[Link >  \$\Delta H^\circ\_f\$](#)

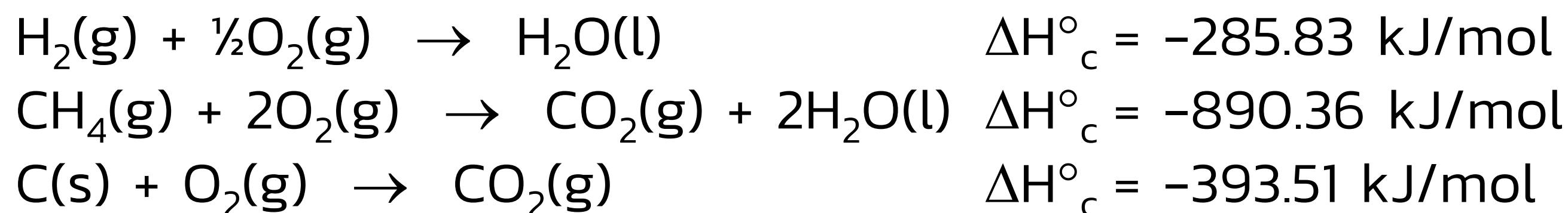
**Standard Enthalpy of Formation of the Inorganic Compounds (25°C, 1 atm)**

Species	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Species	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Species	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Species	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Al(s)	0	HCl(g)	-92.307	MgS(s)	-346	SiC(s)	-65.3
AlCl <sub>3</sub> (s)	-704.2	HCl(aq)	-167.159	Hg(l)	0	SiCl <sub>4</sub> (g)	-657.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675.7	Cr(s)	0	HgCl <sub>2</sub> (s)	-224.3	SiH <sub>4</sub> (g)	34.3
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	-698.7	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1139.7	HgO(s, red)	-90.83	SiF <sub>4</sub> (g)	-1614.94
NH <sub>3</sub> (aq)	-80.29	CrCl <sub>3</sub> (s)	-556.5	HgS(s, red)	-58.2	SiO <sub>2</sub> (s, quartz)	-910.94
BaCl <sub>2</sub> (s)	-858.6	Cu(s)	0	Ni(s)	0	Ag(s)	0
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O(s)	-1460.1	CuO(s)	-157.3	NiO(s)	-239.7	Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.05
BaO(s)	-553.5	CuCl <sub>2</sub> (s)	-220.1	NiCl <sub>2</sub> (s)	-305.332	AgCl(s)	-127.068
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O(s)	-3342	F <sub>2</sub> (g)	0	N <sub>2</sub> (g)	0	AgNO <sub>3</sub> (s)	-124.39
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473.2	F(g)	78.99	N(g)	472.704	Na(s)	0
Be(s)	0	F <sup>-</sup> (aq)	-332.63	NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	Na(g)	107.32
Be(OH) <sub>2</sub> (s)	-902.5	HF(g)	-271.1	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50.63	NaBr(s)	-361.062
Br(g)	111.884	HF(aq)	-332.63	NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314.43	NaCl(s)	-411.153
Br <sub>2</sub> (l)	0	H <sub>2</sub> (g)	0	NH <sub>4</sub> Cl(aq)	-299.66	NaCl(g)	-176.65
Br <sub>2</sub> (g)	30.907	H(g)	217.965	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-365.56	NaCl(aq)	-407.27
BrF <sub>3</sub> (g)	-255.6	H <sub>2</sub> O(l)	-285.83	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (aq)	-339.87	NaOH(s)	-425.609
HBr(g)	-36.4	H <sub>2</sub> O(g)	-241.818	NO(g)	90.25	NaOH(aq)	-470.114
Ca(s)	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.78	NO <sub>2</sub> (g)	33.18	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1130.68
Ca(g)	178.2	I <sub>2</sub> (s)	0	N <sub>2</sub> O(g)	82.05	S(s, rhombic)	0
CaC <sub>2</sub> (s)	-59.8	I <sub>2</sub> (g)	62.438	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.16	S(g)	278.805
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.92	I(g)	106.838	NOCl(g)	51.71	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	-18.4
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.8	ICl(g)	17.78	HNO <sub>3</sub> (l)	-174.1	SF <sub>6</sub> (g)	1209
CaF <sub>2</sub> (s)	-1219.6	Fe(s)	0	HNO <sub>3</sub> (g)	-135.06	H <sub>2</sub> S(g)	-20.63
CaH <sub>2</sub> (s)	-186.2	FeO(s)	-272	HNO <sub>3</sub> (aq)	-207.36	SO <sub>2</sub> (g)	-296.83
CaO(s)	-635.09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824.2	O <sub>2</sub> (g)	0	SO <sub>3</sub> (g)	-395.72
CaS(s)	-482.4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1118.4	O(g)	249.17	SOCl <sub>2</sub> (g)	-212.5
Cr(s)	0	FeCl <sub>2</sub> (s)	-341.79	O <sub>3</sub> (g)	142.7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813.989
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1139.7	FeCl <sub>3</sub> (s)	-399.49	P <sub>4</sub> (s, white)	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	-909.27
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.09	FeS <sub>2</sub> (s, pyrite)	-178.2	P <sub>4</sub> (s, red)	-70.4	Sn(s, white)	0
Ca(OH) <sub>2</sub> (aq)	-1002.82	Fe(CO) <sub>5</sub> (l)	-774	P(g)	314.64	Sn(s, gray)	-2.09
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1434.11	Pb(s)	0	PH <sub>3</sub> (g)	5.4	SnCl <sub>4</sub> (l)	-511.3
C(s, graphite)	0	PbCl <sub>2</sub> (s)	-359.41	PCl <sub>3</sub> (g)	-287	SnCl <sub>4</sub> (g)	-471.5
C(s, diamond)	1.895	PbO(s, yellow)	-217.32	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (s)	-2984	SnO <sub>2</sub> (s)	-580.7
C(g)	716.682	PbS(s)	-100.4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (s)	-1279	Ti(s)	0
CO(g)	-110.525	Li(s)	0	K(s)	0	TiCl <sub>4</sub> (l)	-804.2
CO <sub>2</sub> (g)	-393.509	LiOH(s)	-484.93	KCl(s)	-436.747	TiCl <sub>4</sub> (g)	-763.2
CS <sub>2</sub> (g)	117.36	LiOH(aq)	-508.48	KClO <sub>3</sub> (s)	-397.73	TiO <sub>2</sub> (s)	-939.7
CoCl <sub>2</sub> (g)	-218.8	LiCl(s)	-408.701	KI(s)	-327.9	Zn(s)	0
Cs(s)	0	Mg(s)	0	KOH(s)	-424.764	ZnCl <sub>2</sub> (s)	-415.05
CsCl(s)	-443.04	MgCl <sub>2</sub> (g)	-641.32	KOH(aq)	-482.37	ZnO(s)	-348.28
Cl(g)	121.679	MgO(s)	-601.7	Si(s)	0	ZnS(s, sphalerite)	-205.98
Cl <sub>2</sub> (g)	0	Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.54	SiBr <sub>4</sub> (l)	-457.3		

# #เอนทัลปีของชนิดปฏิกิริยาเคมี

## เอนทัลปีของการเผาไหม้ (heat of combustion; $\Delta H_c$ )

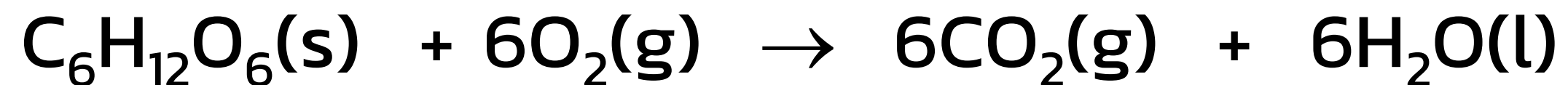
คือ ความร้อนที่ได้ จากปฏิกิริยาที่สาร 1 โมลทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้วได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ/หรือน้ำ เป็นสารผลิตภัณฑ์



สังเกตว่าปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ( $\Delta H$  ติดลบ) เสมอ

Fuel	Use	Equation during combustion	Heat of combustion, $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Methane	Heating, cooking	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890
Hydrogen	Rocket fuel	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286
Glucose	Body fuel	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2803
Butane	Cooking	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \frac{13}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2877

คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาการสันดาปของกลูโคส ( $C_6H_{12}O_6$ ) 1 mol ไปเป็น  $CO_2$  และ  $H_2O$



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \sum m\Delta H^\circ_{\text{f(products)}} - \sum n\Delta H^\circ_{\text{f(reactants)}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = [6H^\circ_{\text{f}}(CO_2) + 6H^\circ_{\text{f}}(H_2O)] - [H^\circ_{\text{f}}(C_6H_{12}O_6) + 6H^\circ_{\text{f}}(O_2)]$$

$$= [6x(-393.51) + 6x(-285.83)] - [(-1,268) + 6x(0)]$$

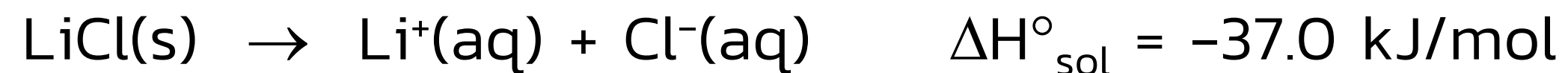
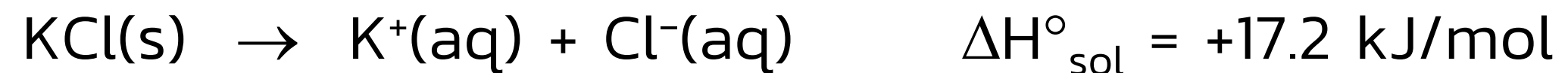
$$= +2,808 \text{ kJ/mol}$$

# #เอนทัลปีของชนิดปฏิกิริยาเคมี

เอนทัลปีของสารละลาย (heat of solution;  $\Delta H^\circ_{\text{sol}}$ )

คือ ความร้อนที่ระบบดูดเข้าไปหรือคายออกมาเมื่อสาร (ตัวละลาย) 1 โมล ละลายน้ำปริมาณมาก ๆ (infinite dilution)

- สารบางชนิดละลายน้ำแล้วคายความร้อน ( $\Delta H$  เป็นลบ)
- สารบางชนิดละลายน้ำแล้วดูดความร้อน ( $\Delta H$  เป็นบวก)



# #การหาค่าความร้อนของระบบของปฏิกิริยาเคมี

## 1) พิจารณาจากประเภทของปฏิกิริยา

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)  
พิจารณาสารตั้งต้นพบว่าเป็นธาตุมูลฐานใน  
ธรรมชาติทำปฏิกิริยากัน แล้วเกิดเป็น  
สารประกอบ  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$

ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาการเกิด  
 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$  เปิดตารางดูค่า  $\Delta H^\circ_f$  ของ  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$   
ได้ค่าเท่ากับ +82.93 kJ/mol

ดังนั้น ค่าความร้อนของปฏิกิริยานี้

$$\Delta H^\circ_f = +82.93 \text{ kJ/mol}$$

### ข้อสังเกต

- ค่า  $\Delta H^\circ_f$  ของธาตุมูลฐานในธรรมชาติมีค่าเท่ากับ 0
- เครื่องหมาย  $\Delta H$  : ปฏิกิริยาดูด (+), คายความร้อน (-)
- ถ้ากลับข้างสมการเครื่องหมาย  $\Delta H$  จะเปลี่ยนเป็นตรงกันข้าม
- ถ้าเอาตัวเลขใดมาคูณ/หารทั้งสมการเคมีต้องทำกับค่า  $\Delta H$  ด้วย
- ค่า  $\Delta H$  อาจมีหน่วยเป็น kJ/mol หรือ kJ ได้
  - ถ้าเป็นค่า  $\Delta H^\circ_f$  จะเทียบต่อ 1 โมลสารประกอบที่เกิดขึ้น
  - ถ้าเป็นค่า  $\Delta H^\circ_c$  จะเทียบต่อ 1 โมลสารประกอบที่ถูกเผาไหม้
- ค่าที่ได้จากตารางเป็น  $\Delta H^\circ$  ที่สภาวะมาตรฐาน ถ้าต้องการหา  $\Delta H$  ณ สภาวะอุณหภูมิอื่น มีวิธีการคำนวณเฉพาะ

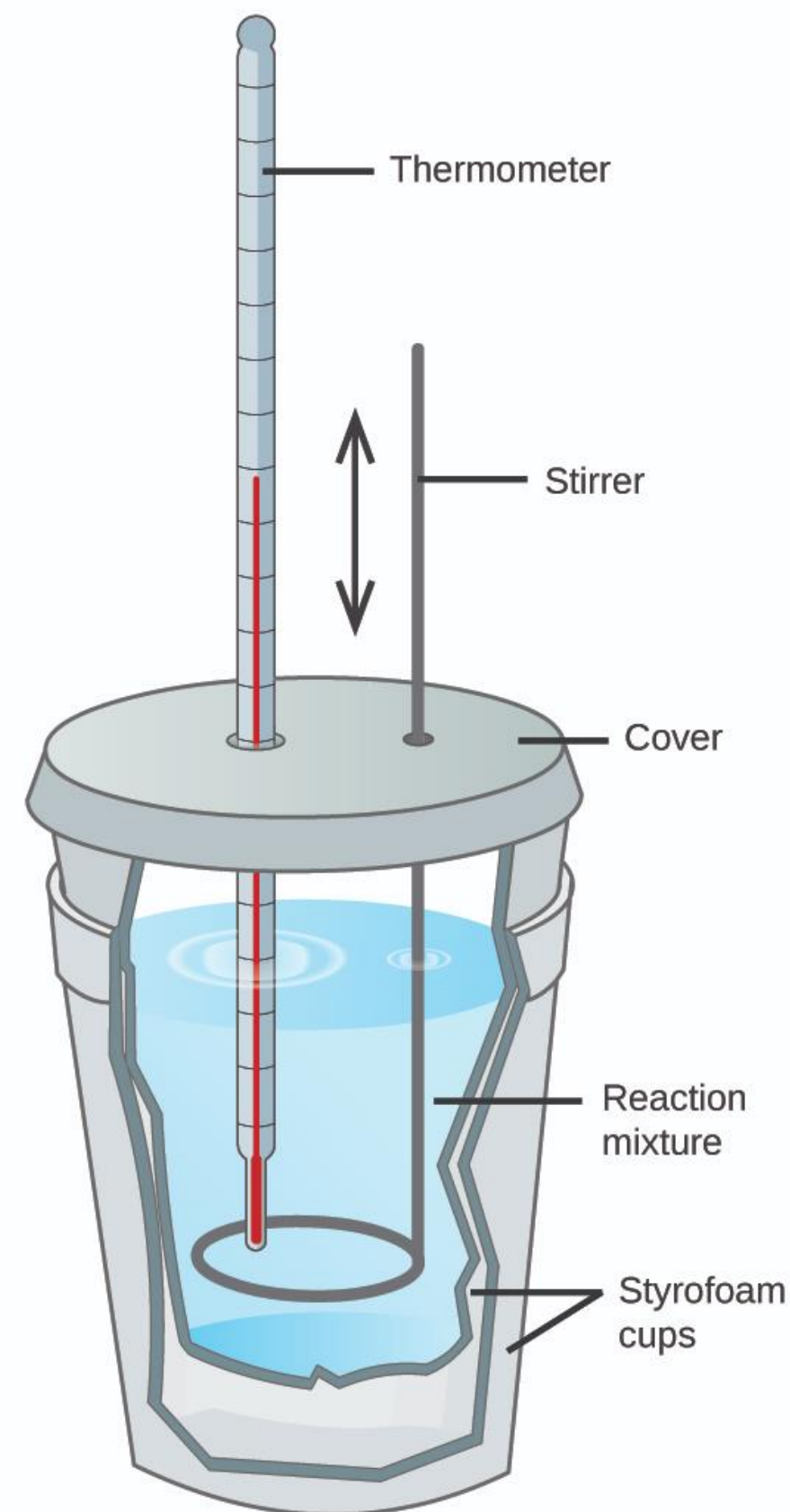
# #การหาค่าความร้อนของระบบของปฏิกิริยาเคมี

## 2) การทดลอง Calorimeter

วิธีวัดความร้อนของปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ โดยปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงนั้นจะถูกทำให้เกิดขึ้นภายใน calorimeter ซึ่งเป็นภาชนะที่หุ้มด้วยฉนวนความร้อน (ภายใน calorimeter เป็น isolated system) เนื่องจากไม่มีความร้อนไหลออกจากหรือเข้าสู่ระบบ

ความร้อนสุทธิใน calorimeter,  $\sum_{sys} q_i = 0$   
ความร้อนของส่วน  $i$  ในระบบ คำนวณได้จาก

$$q_i = m_i c_i \Delta T_i$$



$$q_{sys} = q_{H_2O} + q_{cal} + q_{rxn} = 0$$

$$q_{rxn} = -(q_{H_2O} + q_{cal})$$

$$q_{H_2O} = m_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T_{H_2O} \quad \dots(1)$$

$$q_{cal} = m_{cal} c_{cal} \Delta T_{cal} \quad \dots(2)$$

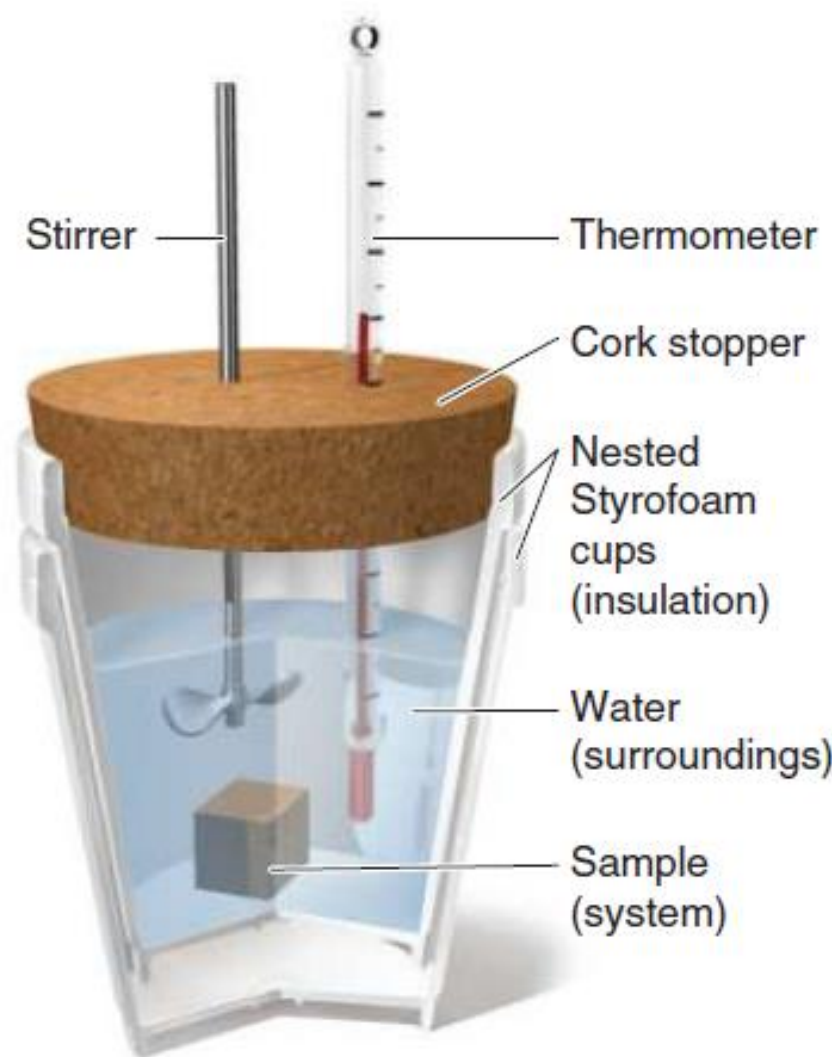
$$q_{cal} = K_{cal} \Delta T_{cal} \quad \dots(3)$$

ปฏิกิริยาที่ P คงที่

$$\Delta H_{rxn} = q_{rxn}$$

$\Delta H_{rxn} > 0$  : Endothermic

$\Delta H_{rxn} < 0$  : Exothermic



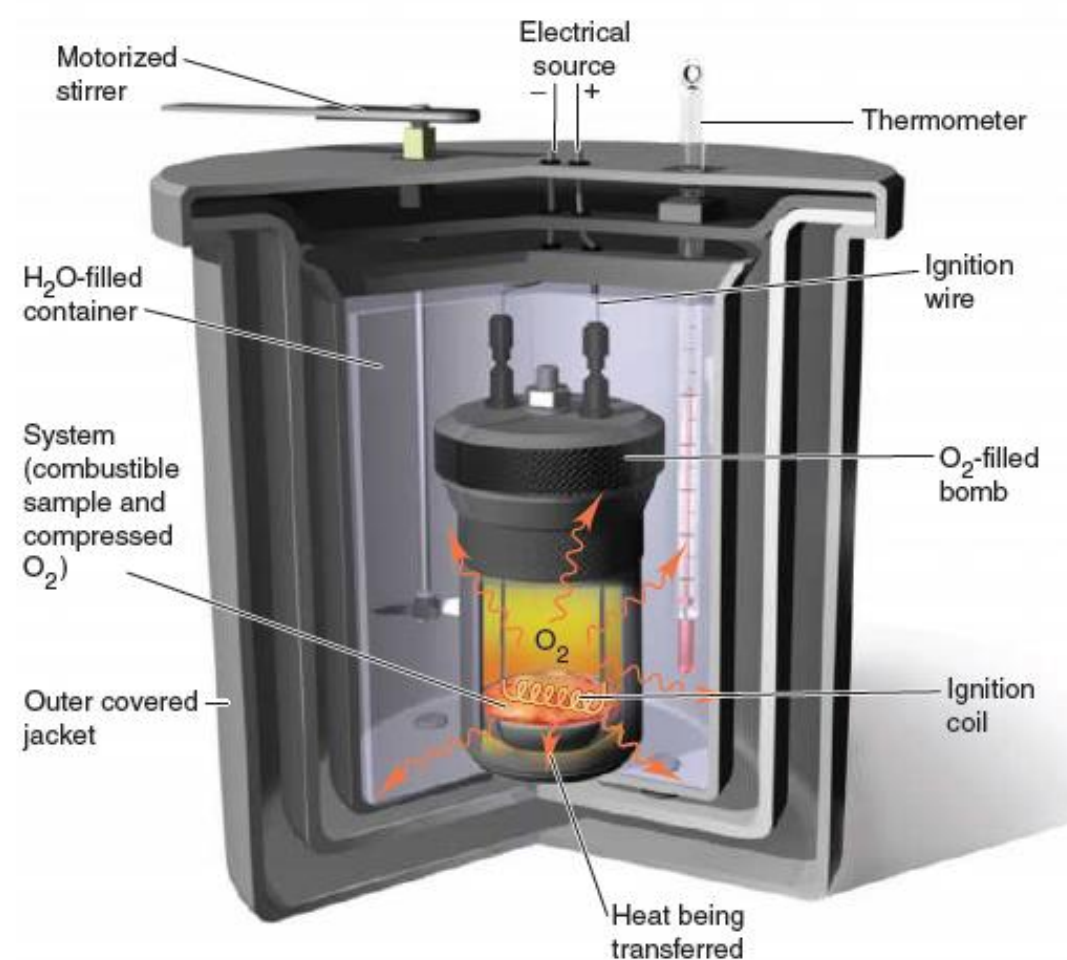
Constant-pressure  
Calorimeter  
(P คงที่)

ใช้หา ความจุความร้อนจำเพาะ (c) ของสารของแข็งที่ไม่ทำปฏิกิริยาหรือละลายน้ำ  
ความร้อนที่คายออกมาจากของแข็ง (ระบบ) จะเท่ากับความร้อนที่น้ำ (สิ่งแวดล้อม) ดูดกลืนไว้

$$-q_{\text{sys}} = q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$-(m_{\text{sys}}c_{\text{sys}}\Delta T_{\text{sys}}) = m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$c_{\text{sys}} = -\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{sys}}\Delta T_{\text{sys}}}$$

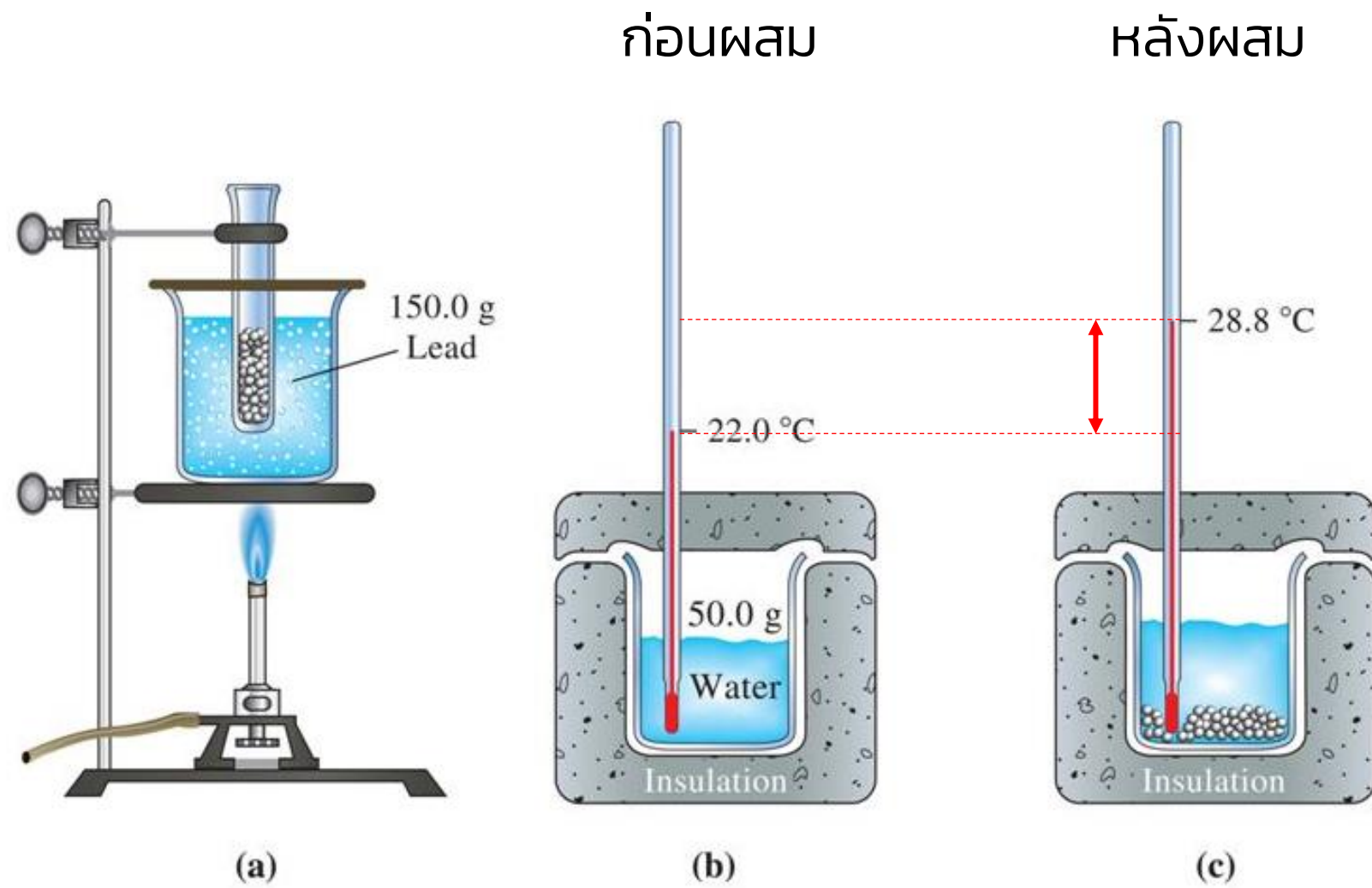


Constant-volume  
Calorimeter :  
Bomb calorimeter  
(V คงที่)



## การทดลองหา specific heat ของ Pb โดย Calorimeter

กำหนด calorimeter constant,  $K_{cal} = 0.2 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$



Heat Pb 150 g  
to 100 °C

Measure  $T_i$   
of 50 g  
water

Measure  $T_f$   
of Pb +  
water

$$q_{Pb} + q_{H_2O} + q_{cal} = 0 \quad \dots(1)$$

$$q_{Pb} = -(q_{H_2O} + q_{cal}) \quad \dots(2)$$

จากสมการ q

$$q_{Pb} = mc(T_f - T_i) \quad \dots(3)$$

$$q_{H_2O} = (50 \text{ g})(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C})(28.8 - 22.0)^\circ\text{C} = 1,422.56 \text{ J}$$

$$q_{cal} = (0.2 \text{ J/g}^\circ\text{C})(28.8 - 22.0)^\circ\text{C} = 1.36 \text{ J}$$

แทน  $q_{H_2O}$  และ  $q_{cal}$  ลงสมการ (1)

$$q_{Pb} = -q_{H_2O} - q_{cal}$$

$$q_{Pb} = -1,422.56 \text{ J} - 1.36 \text{ J} = -1,423.92 \text{ J}$$

แทน  $q_{Pb}$  ลงสมการ (3)

$$-1,423.92 \text{ J} = (150.0 \text{ g})(c_{Pb})(28.8 - 100)^\circ\text{C}$$

$$-1,423.92 \text{ J} = (-10,680 \text{ g}^\circ\text{C})c_{Pb}$$

$$c_{Pb} = \frac{-1,423.92 \text{ J}}{-10,680 \text{ g}^\circ\text{C}} = 0.133 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

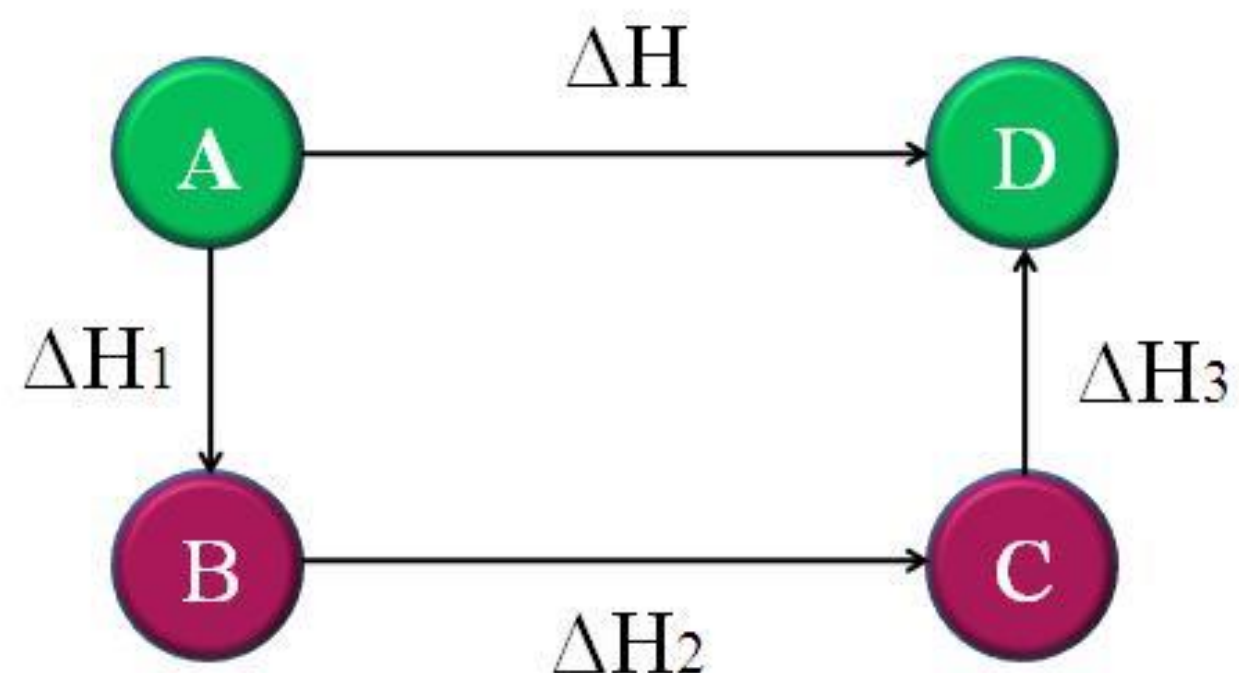
# #การหาค่าความร้อนของระบบของปฏิกิริยาเคมี



Germain Henri Hess (Swiss Chemist and doctor) (1803–1850)

## 3) คำนวณโดยใช้กฎของเฮสส์ (Hess's law)

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะมีค่าคงที่เสมอไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดเพียงขั้นตอนเดียวหรือเกิดผ่านขั้นตอนต่าง ๆ หลายขั้นตอนก็ตาม



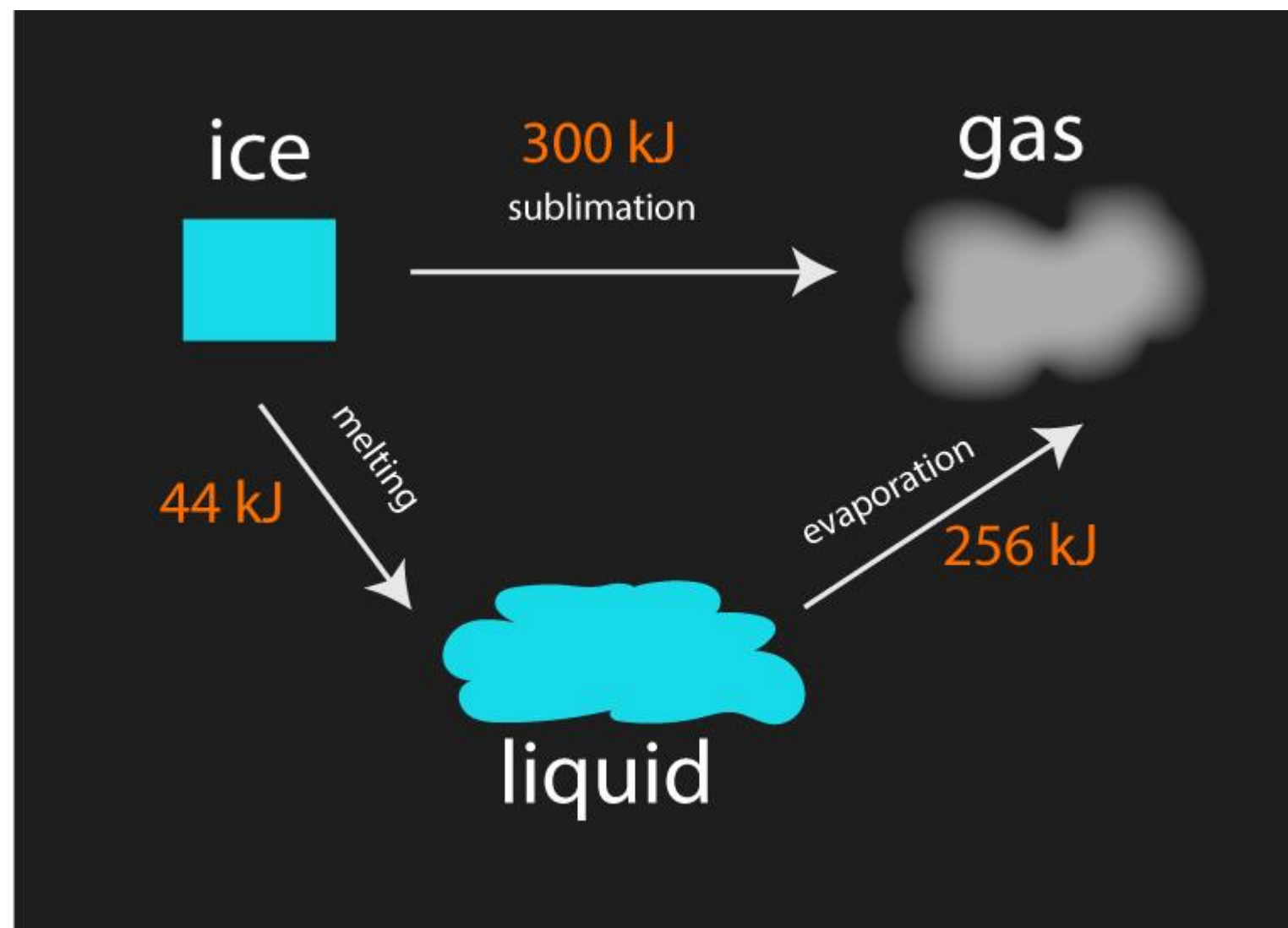
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

“

$\Delta H_{\text{rxn}}$  ของปฏิกิริยาสุทธิ (net reaction) มีค่าเท่ากับผลรวมของ  $\Delta H_{\text{rxn}}$  ในปฏิกิริยาแต่ละขั้นย่อย ๆ

”

## สรุปหลักการ Hess's law



- ถ้าสมการเคมีมาบวกกัน ให้นำ  $\Delta H$  มาบวกกัน
- ถ้ากลับข้างสมการเคมี ให้กลับเครื่องหมายของ  $\Delta H$
- ถ้าคูณสมการด้วยค่าคงที่ ให้คูณ  $\Delta H$  ด้วยค่าคงที่นั้นด้วย
- ถ้าหารสมการเคมีด้วยค่าคงที่ ให้หาร  $\Delta H$  ด้วยค่าคงที่นั้นด้วย
- $\Delta H$  ของปฏิกิริยารวม มีค่าเท่ากับผลรวมของ  $\Delta H$  ปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

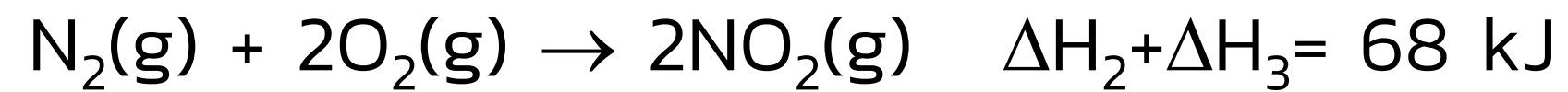
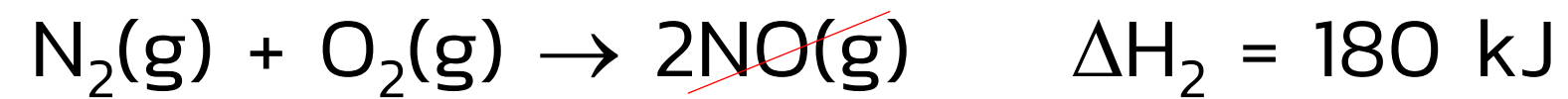
## ตัวอย่าง

ปฏิกิริยาการเกิด  $\text{NO}_2$  เกิดได้ 2 ทาง ดังนี้

(1 step)



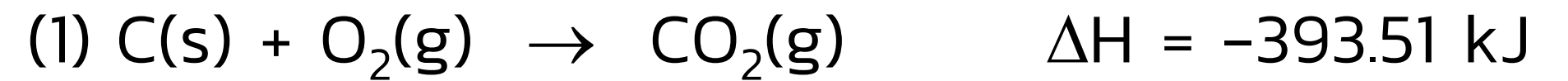
(2 steps)



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = 68 \text{ kJ}$$

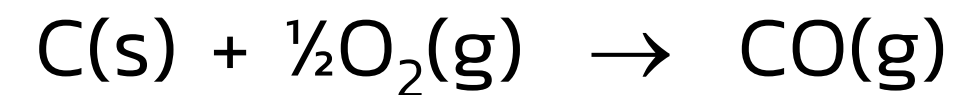
## ตัวอย่าง

ปฏิกิริยาการเกิด  $\text{CO}_2$  เกิดได้ 2 ทาง ดังนี้



จงหา  $\Delta H^\circ_f$  ในขั้นตอนที่ไม่ทราบค่า

จากกฎของเฮสส์ ผลรวมของ  $\Delta H$  ของขั้นตอนย่อย  
เท่ากับ  $\Delta H$  ของปฏิกิริยา



$$\Delta H = -393.5 - (283) = -110.5 \text{ kJ}$$

## ตัวอย่าง

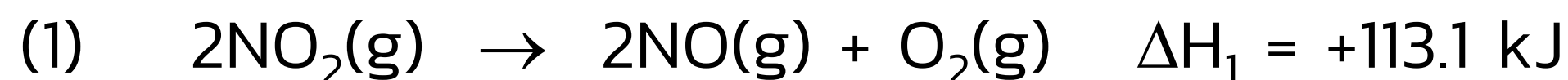
จงหา  $\Delta H$  ปฏิกิริยา  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{NO}(\text{g})$

กำหนดให้

- (1)  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -113.1 \text{ kJ}$
- (2)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +182.6 \text{ kJ}$
- (3)  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -163.2 \text{ kJ}$

จากกฎของเฮสส์  $\Delta H$  ของปฏิกิริยา หาได้ผลรวมของ  $\Delta H$  ของขั้นตอนย่อยแต่ละขั้น

กลับสมการ (1) เครื่องหมาย  $\Delta H$  เป็นตรงกันข้าม



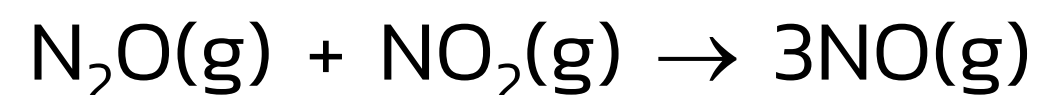
สมการ (1) หาร 2 ตลอด



สมการ (3) หาร 2 ตลอด



รวมสมการ



$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= 56.55 + 182.6 + (-81.6) \\ &= +157.6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## Work@Class#1

จงหาค่า  $\Delta H$  ของปฏิกิริยา  $\text{CS}_2(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$

กำหนดให้ (1)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_f = -393.51 \text{ kJ}$

(2)  $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_f = -296.8 \text{ kJ}$

(3)  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{l}) \quad \Delta H_f = 87.9 \text{ kJ}$

จากกฎของเฮสส์  $\Delta H$  ของปฏิกิริยา หาได้ผลรวมของ  $\Delta H$  ของขั้นตอนย่อยแต่ละขั้น

ปฏิกิริยา  $\text{CS}_2(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$  ประกอบไปด้วยขั้นตอน

(1)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_f = -393.51 \text{ kJ}$

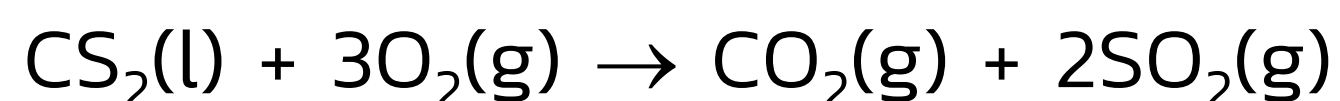
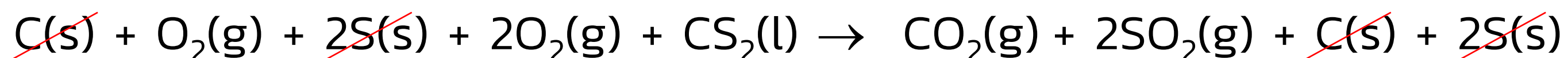
สมการ (2) คูณ 2

(2)  $2\text{S}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_f = -296.8 \times 2 = -593.8 \text{ kJ}$

กลับข้างสมการ (3) และ  $\Delta H$  มีเครื่องหมายตรงกันข้าม

(3)  $\text{CS}_2(\text{l}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) \quad \Delta H_f = -87.9 \text{ kJ}$

รวมสมการ

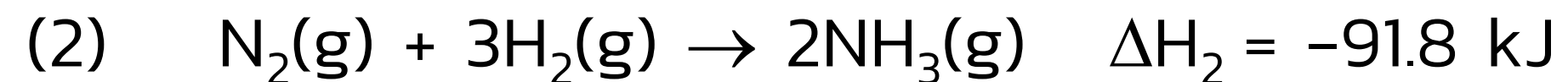


$$\Delta H = -393.51 + (-593.8) + (-87.9) = -1,075 \text{ kJ}$$

## Work@Class#2

จงหา  $\Delta H$  ปฏิกิริยา  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

กำหนดให้



$$\Delta H = -906.3 \text{ kJ}$$

# #กิจกรรม work@class

## แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 4.1

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม  
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ  
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

- 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง
- 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง
- 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย