

## บทที่ 6

### เอนทัลปีและเทอร์โมเคมี

### ENTHALPY AND THERMOCHEMISTRY

ในบทนี้จะกล่าวถึงความร้อนภายในของระบบโดยอาศัยกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับพลังงานภายใน ( $\Delta E$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับความร้อนบวกงาน ถ้าในระบบไม่มีงานเข้ามาเกี่ยวข้อง ( $W = 0$ ) จะได้ว่า พลังงานภายในก็คือ ความร้อนนั่นเอง แต่ขบวนการจะต้องเกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่และไม่ขึ้นกับวิถีของการเปลี่ยนแปลง เช่น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในภาชนะปิดที่มีปริมาตรคงที่ ความร้อนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับภาวะและธรรมชาติของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ แต่ไม่ขึ้นอยู่กับกลไกของการเกิดปฏิกิริยา

การทดลองในห้องปฏิบัติการทั่วไปนั้น นิยมทำกันในภาชนะที่เปิดภายใต้ความดันบรรยากาศที่คงที่มากกว่าที่จะทำในภาชนะที่ปิดที่มีปริมาตรคงที่ ถ้าความร้อนที่ความดันคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับวิถีของการเปลี่ยนแปลงแล้ว จะสามารถนำเอาความสัมพันธ์นี้มาใช้ประโยชน์ในการหาความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) ถ้าปฏิกิริยาใดไม่สามารถวัดความร้อนที่เกิดขึ้นจากการทดลองโดยตรง เราก็สามารถหาปริมาณความร้อนได้โดยอาศัยกฎของเฮส (Hess's law) ซึ่งกล่าวไว้ว่า "การเปลี่ยนแปลงความร้อนของปฏิกิริยาใด ๆ จะมีค่าคงที่เสมอ ไม่ว่าปฏิกิริยานั้น ๆ จะเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวหรือประกอบด้วยหลาย ๆ ขั้นตอนก็ตาม" จากกฎนี้ทำให้เราสามารถหาความร้อนของปฏิกิริยาโดยทางอ้อมได้

#### 6.1 เอนทัลปี (Enthalpy)

เอนทัลปีเป็นความร้อนที่เกิดขึ้นภายใต้ความดันคงที่ ซึ่งต่างไปจากความร้อนที่เกิดขึ้นภายใต้ปริมาตรคงที่ เมื่อนำกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์มาพิจารณาความร้อนทั้งสองที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่ต่างกัน จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ จะได้ความสัมพันธ์ว่า

$$\Delta E = q + W$$

สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้ปริมาตรคงที่ จะเห็นว่าไม่มีงานเกิดขึ้น เพราะ

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV \quad \text{เมื่อ } dV = 0 \text{ ดังนั้น กฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์จะเปลี่ยนมาเป็น}$$

สมการใหม่คือ

$$q_v = \Delta E \quad \dots\dots\dots(6.1)$$

เมื่อ  $q_v$  คือความร้อนที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ปริมาตรคงที่

แต่สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้ความดันคงที่ ความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้หาความสัมพันธ์ได้จาก งานที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่จะมีค่าเท่ากับ  $-P \Delta V$  หรือ  $-P(V_2 - V_1)$  เมื่อความดัน  $P$  คงที่ และความร้อน  $q$  จะกลายเป็น  $q_p$  เมื่อแทนค่าในสมการ (5.25) จะได้สมการคือ

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

$$\text{หรือ } E_2 - E_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

จัดเรียงสมการใหม่จะได้

$$q_p = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad \dots\dots\dots(6.2)$$

เมื่อ  $q_p$  คือความร้อนที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ความดันคงที่

จากสมการ (6.1) และสมการ (6.2) จะเห็นว่า  $q_v$  และ  $q_p$  มีรูปแบบคล้ายคลึงกัน แต่เราจะต้องกำหนดฟังก์ชันอันใหม่คือเอนทาลปี (enthalpy)  $H$  แทนลงในสมการ (6.2) และเอนทาลปีจะมีนิยามดังนี้

$$H = E + PV \quad \dots\dots\dots(6.3)$$

เมื่อแทนสมการ (6.3) ลงในสมการ (6.2) จะได้สมการใหม่เป็น

$$\begin{aligned} q_p &= H_2 - H_1 \\ &= \Delta H \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(6.4)$$

จากสมการ (6.4) จะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในกระบวนการที่ความดันคงที่ และมีงานเป็น PV work แล้ว  $\Delta H$  ก็คือ จำนวนความร้อนที่ดูดเข้าไปหรือให้ออกมาของระบบนั่นเอง

ถ้า  $\Delta H$  มีค่าเป็นบวก หมายความว่า ระบบดึงความร้อนเข้าไป

แต่ถ้า  $\Delta H$  มีค่าเป็นลบ หมายความว่า ระบบให้ความร้อนออกมา

จากนิยามของเอนทาลปี (H) เป็นฟังก์ชันของ E, P และ V ซึ่งต่างก็เป็นฟังก์ชันของสถานะ ทำให้  $\Delta H$  เป็นฟังก์ชันของสถานะด้วย ดังนั้นความร้อนที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่จึงไม่ขึ้นอยู่กับวิถีทางของการเปลี่ยนแปลงในขบวนการ

เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) เราสามารถเขียนสมการใหม่โดยอาศัยสมการ (6.3) จะได้ว่า

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad \dots\dots\dots(6.5)$$

## 6.2 ความจุความร้อน (Heat Capacity)

ก่อนจะกล่าวถึงความจุความร้อน เราควรจะทำความเข้าใจกับความร้อนก่อน เมื่อนำวัตถุสองชิ้นที่มีอุณหภูมิต่างกันมาวางให้แตะกัน วัตถุทั้งสองจะมีการถ่ายเทความร้อนจากวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปสู่วัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า จนกระทั่งอุณหภูมิของวัตถุทั้งสองเข้าสู่ภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน คือต่างก็มีอุณหภูมิอันเดียวกัน ซึ่งเราอาจคำนวณหาปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทให้ได้ ถ้าให้  $w_1$  และ  $w_2$  เป็นมวลของวัตถุทั้งสอง และมีอุณหภูมิเริ่มต้นเป็น  $T_1$  และ  $T_2$  ตามลำดับ เมื่อ  $T_2 > T_1$  กำหนดให้  $T_f$  เป็นอุณหภูมิที่สภาวะสมดุลซึ่งอยู่ระหว่างอุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  จะได้รับความสัมพันธ์ของปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทในวัตถุทั้งสองดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ความร้อนลด} &= \text{ความร้อนเพิ่ม} \\ w_2 c_2 (T_2 - T_f) &= w_1 c_1 (T_f - T_1) = q \text{ (ปริมาณความร้อน)} \quad \dots\dots(6.6) \end{aligned}$$

เมื่อ  $q$  คือปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทจากวัตถุที่มีมวล  $w_2$  ไป  $w_1$  มีค่าเท่ากับ  $w_2 c_2 (T_2 - T_f)$

$c_1, c_2$  คือความร้อนจำเพาะของวัตถุที่มีมวล  $w_1$  และ  $w_2$  ตามลำดับ

ดังนั้น เราสามารถหาค่าปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทได้ เมื่อทราบอุณหภูมิ  $T_f$  นอกจากนี้เราอาจคำนวณปริมาณความร้อนในรูปของจำนวนโมลของสารได้ ดังนี้

$$q = nC \Delta T \quad \dots\dots\dots(6.7)$$

- เมื่อ  $n$  คือ จำนวนโมลของสาร
- $C$  คือ ความจุความร้อน (heat capacity)
- $\Delta T$  คือ ผลต่างของอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

เนื่องจาก  $q$  ไม่เป็นฟังก์ชันของสถานะ จึงทำให้ความจุความร้อน ( $C$ ) ไม่เป็นฟังก์ชันของสถานะด้วย

ถ้าให้ความร้อน (q) กับ 1 โมลของสารแล้ว จะทำให้อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นจาก  $T_1$  ไปเป็น  $T_2$  เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปของสมการทั่ว ๆ ไปได้ว่า

$$q = C (T_2 - T_1) \\ = C \Delta T \quad (\text{เมื่อ } n = 1)$$

ถ้าการเปลี่ยนแปลงของความร้อนน้อยยิ่ง เราอาจเขียนสมการให้อยู่ในรูปของดิฟเฟอเรนเชียล ได้ว่า

$$dq = C dT \quad \dots\dots\dots(6.8)$$

เมื่อ อินทิเกรตสมการ จะได้ผลลัพธ์เป็น

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad \dots\dots\dots(6.9)$$

เมื่อ  $dT$  คือการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างช้า ๆ จาก  $T_1$  ไปยัง  $T_2$

เนื่องจากมีสารหลายตัวที่มีความจุความร้อนอยู่ในรูปของ  $C = (a + bT + cT^{-2})$  เมื่อ  $a, b$  และ  $c$  เป็นค่าคงที่สำหรับสารแต่ละชนิดและขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เมื่อนำ  $C$  ไปแทนในสมการ (6.9) จะได้ปริมาณความร้อนเป็น

$$q = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT \\ \therefore q = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \dots\dots(6.10)$$

เมื่อนำสมการ (6.8) มาจัดเรียงสมการใหม่ เพื่อพิจารณาความจุความร้อนจะได้ว่า

$$C = \frac{dq}{dT} \quad \dots\dots\dots(6.11)$$

จากสมการเราสามารถให้นิยามของความจุความร้อน ณ.จุดใด ๆ ตามเส้นทางที่กำหนดมาให้ จะมีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงความร้อนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ การวัดค่าความจุความร้อนทำได้ 2 วิธีคือ วัดที่ความดันคงที่และปริมาตรคงที่ จะได้ความจุความร้อนซึ่งเราใช้ตัวย่อว่า  $C_p$  และ  $C_v$  ตามลำดับ เขียนเป็นสูตรได้ดังนี้

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \dots\dots\dots(6.12)$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \dots\dots\dots(6.13)$$

$$\text{เมื่อ } dq_p = dH \text{ ที่ความดันคงที่}$$

$$\text{และ } C_v = \frac{dq_v}{dT} \dots\dots\dots(6.14)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \dots\dots\dots(6.15)$$

$$\text{โดย } dq_v = dE \text{ ที่ปริมาตรคงที่}$$

เมื่อพิจารณาถึงความร้อนที่ความดันคงที่และปริมาตรคงที่ จากสมการ (6.7) จะได้ว่า

$$q_p = \Delta H = nC_p \Delta T \dots\dots\dots(6.16)$$

$$\text{และ } q_v = \Delta E = nC_v \Delta T \dots\dots\dots(6.17)$$

### ความสัมพันธ์ระหว่าง $C_p$ กับ $C_v$

โดยปกติความจุความร้อนที่ความดันคงที่จะมีค่ามากกว่าความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ เพราะในระบบที่ความดันคงที่ ความร้อนที่ให้เข้าไปจะถูกนำไปใช้ในการขยายตัวของระบบ ส่วนระบบที่ปริมาตรคงที่ ความร้อนที่ให้เข้าไปจะทำให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น (ให้พิจารณาสมการ (6.11) ประกอบ) ดังนั้น เราสามารถคำนวณผลต่างของ  $C_p - C_v$  ได้ดังนี้

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \dots\dots\dots(6.18)$$

$$\text{แทนค่า } H = E + PV \text{ ลงในสมการ}$$

$$\therefore C_p - C_v = \left[\frac{\partial(E + PV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \dots\dots\dots(6.19)$$

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อแทนค่า  $q$  ด้วย  $q_v$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $C_v dT$  และแทน  $w$  ด้วย  $-PdV$  จะได้สมการใหม่ดังนี้

$$dE = C_v dT - PdV \dots\dots\dots(6.20)$$

จากสมการจะเห็นว่า พลังงานภายใน ( $E$ ) เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ  $T$  และปริมาตร  $V$  ซึ่งสามารถเขียนเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$E = E(T, V) \dots\dots\dots(6.21)$$

อาศัยความรู้จากแคลคูลัส จะได้ว่า

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots\dots\dots(6.22)$$

เมื่อหารสมการ (6.22) ด้วย  $dT$  ตลอดและกำหนดให้ความดันคงที่ จะได้

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots\dots\dots(6.23)$$

เมื่อแทนค่าสมการ (6.23) ลงในสมการ (6.19) จะได้ความสัมพันธ์

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ &= \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots\dots\dots(6.24) \end{aligned}$$

เนื่องจาก  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  มีค่ามากกว่า ศูนย์ ทำให้  $C_p > C_v$

เมื่อพิจารณาผลต่างของ  $C_p - C_v$  ในกรณี 1 โมลของก๊าซอุดมคติจากสมการ (6.24) เมื่อหาต่อไปจะได้ว่า

$$C_p - C_v = R \quad \dots\dots\dots(6.25)$$

จากสมการจะได้ว่า  $C_p > C_v$  อยู่เท่ากับ  $R$  ซึ่งเป็นค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant) มีค่าเท่ากับ 8.3143 จูล/องศาเคลวิน.โมล และจำนวนที่มากกว่านี้คือ งานที่ได้จากการขยายตัวของก๊าซที่ความดันคงที่

หมายเหตุ ความร้อนจำเพาะ (specific heat) ของสาร หมายถึง ความร้อนที่ให้เข้าไปทำให้ 1 กรัมของสารมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา

ความจุความร้อน (heat capacity) ของสาร หมายถึง ความร้อนที่ให้เข้าไปทำให้ 1 โมลของสารมีอุณหภูมิสูงขึ้นจากเดิม 1 องศา

ตัวอย่างที่ 6.1 จงคำนวณหา  $\Delta E$  และ  $\Delta H$  ในการให้ความร้อนแก่ 55.40 กรัมของซีนอน จาก 300 K ไปยัง 400 K กำหนดให้น้ำหนักอะตอมของซีนอน (Xe) เท่ากับ 131.30

วิธีทำ หาจำนวนโมลของ Xe  $= \frac{55.40}{131.30} = 0.42$  โมล

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } C_v \text{ ของ Xe} &= (3/2) R \\ &= (3/2) (8.3143 \text{ J/K.mol}) \\ &= 12.4714 \text{ J/K.mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore C_p &= C_v + R \\ &= (12.4714 + 8.3143) \text{ J/K.mol} \\ &= 20.786 \text{ J/K.mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จากสูตรที่ว่า } \Delta E &= nC_v \Delta T \\ &= 0.42 \text{ mol} (12.4714 \text{ J/K.mol}) (400 - 300) \text{ K} \\ &= 523.80 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{และ } \Delta H &= nC_p \Delta T \\ &= 0.42 \text{ mol} (20.786 \text{ J/K.mol}) (400 - 300) \text{ K} \\ &= 873.01 \text{ J} \end{aligned}$$

จากการคำนวณจะได้ว่า  $\Delta E$  เพิ่มขึ้นเท่ากับ 523.80 จูล และ  $\Delta H$  จะเพิ่มขึ้น 873.01 จูล

ตัวอย่างที่ 6.2 จงหาความแตกต่างของอุณหภูมิของน้ำระหว่างที่ตกลงมาจากที่สูง 150 ฟุต ลงสู่พื้น โดยสมมติว่าไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนและงานกับสิ่งแวดล้อม

วิธีทำ น้ำตกจากที่สูง 150 ฟุตสู่พื้น จะเห็นว่าเป็นการเปลี่ยนสภาวะของน้ำและงานที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปของพลังงานศักย์มีค่าเท่ากับ  $w = \Delta h$

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta E = q + W$$

เนื่องจากขณะที่น้ำตกลงมาสู่พื้นไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนและงานกับสิ่งแวดล้อมเลย แสดงว่า  $\Delta E = 0$  ดังนั้น พลังงานศักย์ของน้ำต้องเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อน โดยการเพิ่มอุณหภูมิของน้ำ ดังสมการ

$$q = -W$$

หรือ  $wc \Delta T = -wg \Delta h$

$$\Delta T = -wg \Delta h / wc$$

$$= -g \Delta h / c$$

$g$  คือ ค่าคงที่ของแรงโน้มถ่วงของโลก มีค่าเท่ากับ 9.80 เมตร/วินาที<sup>2</sup>

$c$  คือ ความร้อนจำเพาะของน้ำ มีค่าเท่ากับ  $4.184 \times 10^3$  จูล/องศา.กิโลกรัม

แทนค่า  $\Delta T = -(9.80 \text{ m/s}^2)(0 - 45.70) \text{ m} / 4.184 \times 10^3 \text{ J/K.kg}$

$$= (447.86 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2) / 4.184 \times 10^3 \text{ J/K}$$

$$\therefore \Delta T = 0.107 \text{ K}$$

ดังนั้น ความแตกต่างของอุณหภูมิของน้ำระหว่างที่ตกลงมาสู่พื้นมีค่าเท่ากับ 0.107 องศา นั่นคืออุณหภูมิของน้ำจะเพิ่มขึ้นเท่ากับ 0.107 องศา

### 6.5' การทดลองของจูลและการทดลองของจูล-ทอมสัน (The joule and Joule - Thomson-experiments)

ในปี ค.ศ. 1843 จูลได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการขยายตัวอย่างอิสระ (free expansion) ของก๊าซเข้าสู่สุญญากาศว่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกายในระบบหรือไม่ อุปกรณ์ที่จูลใช้ในการทดลองประกอบด้วยภาชนะ A ภายในบรรจุด้วยก๊าซ และภาชนะ B ซึ่งภายในเป็นสุญญากาศ ระหว่างภาชนะ A และภาชนะ B จะมีที่เปิดปิดได้ อุปกรณ์ทั้งหมดนี้หุ้มด้วยฉนวนเพื่อป้องกันการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เขาทำการทดลองโดยเปิดจุกปล่อยให้ก๊าซที่อยู่ในภาชนะ A ไหลเข้าสู่ภาชนะ B จนกระทั่งก๊าซที่อยู่ในภาชนะทั้งสองเข้าสู่สภาวะสมดุล จึงอ่านอุณหภูมิของก๊าซในภาชนะทั้งสอง

จากการทดลอง จูลพบว่าอุณหภูมิก๊าซในภาชนะทั้งสองไม่มีการเปลี่ยนแปลง เขาจึงสรุปผลไว้ว่า “จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกายในระบบ เมื่อก๊าซถูกปล่อยให้ขยายตัวอย่างอิสระเข้าสู่สุญญากาศ” หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่า การขยายตัวของก๊าซอย่างอิสระภายใต้สภาวะที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม (adiabatic condition) เข้าสู่สุญญากาศ ก๊าซที่ขยายตัวไม่



ต้องทำงานเลย เพราะความดันภายนอกเป็นศูนย์ (เพราะก๊าซในภาชนะ A จะไหล (ขยายตัว) เข้าสู่ภาชนะ B ซึ่งภายในเป็นสุญญากาศ)

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

$$dE = dq + dW$$

เนื่องจากก๊าซขยายตัวเข้าสู่สุญญากาศและเป็นแบบเอดิเอแบติกแล้ว จะได้  $dW = 0$  และ  $dq = 0$  เมื่อนำไปแทนค่าในสมการตอนต้น จะได้

$$dE = 0 + 0$$

$$\therefore dE = 0 \quad \dots\dots\dots(6.26)$$

จากสมการจะเห็นว่าในขบวนการนี้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน จูลจึงสรุปว่า พลังงานภายใน (E) ของก๊าซจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น แต่จะไม่ขึ้นอยู่กับปริมาตรของก๊าซที่เปลี่ยนแปลงไป และสามารถเขียนให้อยู่ในรูปคณิตศาสตร์ได้ว่า

เมื่ออุณหภูมิ (T) คงที่ จะได้

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \dots\dots\dots(6.27)$$

จากผลการทดลองของจูล เราจึงกำหนดสัมประสิทธิ์การขยายตัวของก๊าซของจูล (Joule coefficient) ไว้ดังนี้

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \quad \dots\dots\dots(6.28)$$

ลองมาพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างเทอม  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$  กับเทอม  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  ดูบ้าง จะเห็นว่าทั้งสองเทอมนี้ จะมีตัวแปร 3 ตัวที่เหมือนกัน คือ T, E และ V เมื่อใช้ความรู้ทางคณิตศาสตร์จะได้รับความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้งสามดังนี้

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_E &= -1 \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_E^{-1} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V^{-1} \\ &= - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

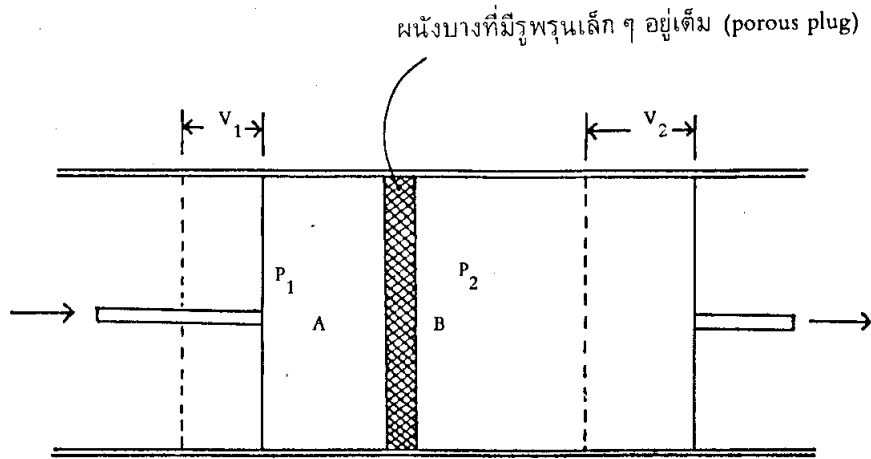
$$\text{เมื่อแทนค่า } \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V \text{ และ } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \mu_J$$

$$\therefore \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = - C_V \mu_J \quad \dots\dots\dots(6.29)$$

จากสมการ (6.27) จะได้ว่า  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  มีค่าเท่ากับศูนย์ เมื่อแทนค่าลงในสมการ (6.29) จะเห็นว่าเทอมทางซ้ายมือของสมการมีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นเทอมทางขวามือจะมีค่าเท่ากับศูนย์ ได้ต่อเมื่อ  $\mu_j$  มีค่าเท่ากับศูนย์ เพราะความจุความร้อนของก๊าซที่ปริมาตรคงที่จะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์

นั่นคือ 
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = 0 \quad \dots\dots\dots (6.30)$$

ในการทดลองครั้งต่อ ๆ มา จะพบว่าอุณหภูมิต่ำที่วัดได้จะมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมบ้างเล็กน้อย แต่การทดลองของจูลจะถือว่าใช้ได้ดีกับก๊าซอุดมคติเท่านั้น ในปี ค.ศ. 1853 วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson) เข้ามาทำงานร่วมกับจูลและหาวิธีปรับปรุงการทดลองของจูลให้ดีขึ้น โดยเปลี่ยนจากการขยายตัวแบบเอดิเอแบติกที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible adiabatic expansion) มาเป็นการขยายตัวแบบเอดิเอแบติกที่ผันกลับได้ (reversible adiabatic expansion) และเครื่องมือการทดลองของจูล ทอมสัน ได้แสดงไว้ในรูปที่ (6.1) เครื่องมือประกอบด้วยท่อยาวที่มีขนาดเท่ากัน โดยตลอด ซึ่งบุด้วยฉนวนเพื่อป้องกันการถ่ายเทความร้อนระหว่างก๊าซภายในท่อกับภายนอก (ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม) และภายในท่อแบ่งออกเป็นสองตอนคือ A และ B โดยมีผนังบางที่มีรูพรุนเล็ก ๆ อยู่เต็ม (porous plug หรือ throttling value) คั่นอยู่ระหว่างกลางและผนังบางนี้จะยอมให้ก๊าซผ่านจาก A ไปยัง B ได้ โดยกำหนดให้ความดันเริ่มต้นทางด้าน A เป็น  $P_1$  และมีค่าสูงกว่าความดัน  $P_2$  ที่อยู่ด้าน B



รูปที่ (6.1) เครื่องมือทดลองการขยายตัวของก๊าซโดยจูล-ทอมสัน

การทดลองทำได้โดยการเพิ่มความดันให้แก่ลูกสูบทางด้าน A อย่างช้า ๆ ก๊าซที่มีความดัน  $P_1$  บางส่วนจะไหลผ่านผนังบางไปทางด้าน B เพื่อรักษาความดันภายในด้าน A ให้มีความดันคงที่ ( $P_1$ ) เสมอ เมื่อถูกลูกสูบกดอัดเข้ามาในขณะที่ก๊าซไหลผ่านรูพรุนเข้ามาทางด้าน B ที่มีความดันต่ำกว่า ( $P_2$ ) เราจะต้องดึงลูกสูบทางด้าน B ให้ขยายออกไปด้วยปริมาตรที่มากกว่าปริมาตรของก๊าซทางด้าน A ที่ถูกลูกสูบกดอัดเข้ามา เพื่อให้ก๊าซที่ผ่านเข้ามาสู่สภาวะสมดุลกับก๊าซที่อยู่ทางด้าน B ซึ่งมีความดันเป็น  $P_2$  แล้วอ่านอุณหภูมิของก๊าซที่อยู่ทั้งสองด้านอย่างละเอียด

กำหนดให้ ปริมาตรของก๊าซทางด้าน A ที่มีความดัน  $P_1$  ถูกลูกสูบกดอัด  $= -V_1$

ปริมาตรของก๊าซทางด้าน B ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากความดัน  $P_1$  ที่ไหลผ่านรูพรุนเข้ามาทางด้าน B ซึ่งเป็นการเพิ่มความดัน ดังนั้นเพื่อรักษาให้ความดันทางด้าน B เท่ากับ  $P_2$  เสมอ เราจะต้องดึงลูกสูบออกไปเท่ากับ  $V_2$

งานที่เกิดขึ้นจากการทดลอง สามารถคำนวณได้ดังนี้

1. งานที่ให้แก่ระบบ คืองานที่ลูกสูบกดอัดก๊าซทางด้าน A ซึ่งหาได้ดังนี้

$$W_A = -\int_0^{-V_1} P_1 dV = -P_1(-V_1 - 0)$$

$$\therefore W_A = P_1 V_1$$

เมื่อ  $P_1$  เป็นความดันของก๊าซทางด้าน A ที่คงที่

2. งานที่ระบบกระทำต่อลูกสูบในการขยายตัวของก๊าซทางด้าน B มีค่าดังนี้

$$W_B = \int_0^{V_2} P_2 dV = P_2(V_2 - 0)$$

$$\therefore W_B = -P_2 V_2$$

เมื่อ  $P_2$  เป็นความดันของก๊าซทางด้าน B ที่คงที่

ดังนั้นงานสุทธิที่ได้คือ

$$W = W_A + W_B$$

$$\text{แทนค่า} \quad = P_1 V_1 + (-P_2 V_2) \quad \dots\dots\dots(6.31)$$

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ จะได้ว่า  $dE = dq + dW$  เนื่องจากไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น  $dq = 0$

$$\therefore \Delta E = W$$

เมื่อแทนค่า W ด้วยสมการ (6.31) จะได้สมการใหม่คือ

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= P_1 V_1 - P_2 V_2 \\ E_2 + P_2 V_2 &= E_1 + P_1 V_1 \\ H_2 &= H_1 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(6.32)$$

$$\begin{aligned} H_2 - H_1 &= 0 \\ \therefore \Delta H &= 0 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(6.33)$$

การทดลองของจูล-ทอมสัน จึงสรุปได้ว่าเป็นขบวนการขยายตัวของก๊าซแบบเอดิเอบาติก ภายใต้สภาวะที่เอนทาลปีคงที่ (isoenthalpy) และสัมประสิทธิ์จูล-ทอมสัน (Joule-Thomson coefficient)  $\mu_{J.T.}$  จะแสดงถึงการเปลี่ยนอุณหภูมิเมื่อความดันเปลี่ยนแปลงในขณะเอนทาลปีคงที่ สามารถเขียนในรูปคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\mu_{J.T.} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \dots\dots\dots(6.34)$$

เมื่อมาพิจารณาถึงเอนทาลปี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิกับความดัน เขียนเป็นความสัมพันธ์ในรูปของคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$H = H(P, T) \quad \dots\dots\dots(6.35)$$

อาศัยความรู้จากแคลคูลัส จะได้ว่า

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

ถ้าเราดิฟเฟอเรนเชียล dH ด้วย P ที่เอนทาลปีคงที่

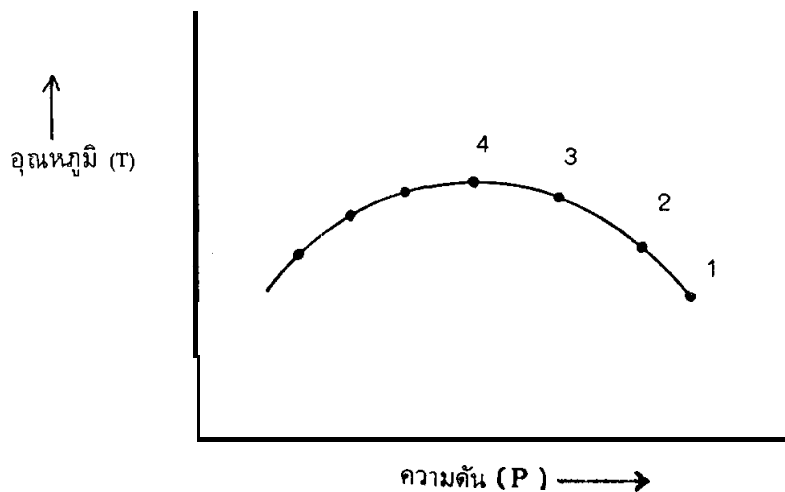
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_H = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \dots\dots\dots(6.36)$$

เนื่องจาก  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_H = 0$ ,  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$  และ  $\mu_{J.T.} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$  แทนในสมการ (6.36) จะได้สมการใหม่คือ

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + C_p \mu_{J.T.}$$

หรือ 
$$\mu_{J.T.} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad \dots\dots\dots(6.37)$$

เมื่อพิจารณาการทดลองของจูล-ทอมสัน โดยเริ่มต้นจากก๊าซที่มีความดัน  $P_1$  และอุณหภูมิ  $T_1$  ไหลผ่านผนังบาง ๆ เข้าไปแล้วก๊าซนั้นจะขยายตัวทำให้ได้ความดัน  $P_2$  ซึ่งมีความดันน้อยกว่า  $P_1$  จากนั้นวัดอุณหภูมิของก๊าซได้  $T_2$  แล้วลงจุด (plot) ทั้งสองคือ  $(T_1, P_1)$  และ  $(T_2, P_2)$  บนแผนภาพ  $T - P$  ( $T - P$  diagram) จะได้จุด 1 และจุด 2 ตามลำดับ ซึ่งต่างก็มีเอนทาลปีเท่ากัน เมื่อทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้งโดยเริ่มต้นที่จุดเดียวกัน (คือจุด 1) ถ้าก๊าซขยายตัวให้ความดันสุดท้ายที่ต่าง ๆ กัน ดังแสดงไว้ในรูปที่ (6.2) เมื่อต่อจุดต่าง ๆ เหล่านี้จะได้เส้นโค้งเรียบ (smooth curve) เรียกว่า เส้นโค้งเอนทาลปีคงที่ (isenthalpic curve) แต่ละจุดบนเส้นโค้งนี้将有ความชัน (slope) ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันที่เอนทาลปีคงที่ จากรูปจะเห็นว่าก๊าซเริ่มขยายตัวจากจุด 1 ไปยังจุด 2 และ 3 ตามลำดับ อุณหภูมิของก๊าซจะเพิ่มขึ้น ทำให้  $\mu_{J,T}$  มีค่าเป็นลบ และที่จุด 4 จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของก๊าซ ดังนั้น  $\mu_{J,T}$  มีค่าเป็นศูนย์ ตั้งแต่จุด 4 ไปทางด้านซ้ายมือของเส้นโค้ง จะแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิของก๊าซจะเย็นตัวลง ค่า  $\mu_{J,T}$  ที่ได้จะมีค่าเป็นบวก จากการทดลองยังพบอีกว่าที่อุณหภูมิห้องก๊าซส่วนใหญ่เมื่อเกิดการขยายตัวแล้วอุณหภูมิลดลง ยกเว้นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซฮีเลียมจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นในขณะที่ขยายตัว



รูปที่ (6.2) แสดงเส้นโค้งเอนทาลปีคงที่ (isenthalpic curve)

นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ความดันและอุณหภูมิมีผลต่อ  $\mu_{J.T}$  เช่น การทดลองขยายตัวของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ กัน จะได้ข้อมูลดังแสดงไว้ในตารางที่ (6.1)

ตารางที่ 6.1 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของก๊าซไนโตรเจนของจูล-ทอมสัน ที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ กัน

ความดัน (บรรยากาศ)	$\mu_{J.T}$ (องศาเซลเซียส/บรรยากาศ)					
	- 150°C	- 100°C	0°C	100°C	200°C	300°C
1	1.266	<b>0.6490</b>	0.2656	<b>0.1292</b>	0.0558	<b>0.0140</b>
20	1.125	0.5958	0.2494	0.1173	0.0472	<b>0.0096</b>
33.5	0.1704	0.5498	0.2377	<b>0.1100</b>	0.0430	0.0050
60	0.0601	0.4506	0.2088	0.0975	0.0372	-0.0013
<b>100</b>	0.0202	0.2754	0.1679	0.0768	0.0262	-0.0075
<b>104</b>	-0.0056	0.1373	0.1316	0.0582	0.0168	-0.0129
<b>180</b>	<b>-0.0211</b>	0.0765	<b>0.1015</b>	0.0462	0.0094	<b>-0.0160</b>
200	-0.0284	0.0087	<b>0.0891</b>	0.0419	0.0070	<b>-0.0171</b>

จากตารางที่ (6.1) แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิใด ๆ ค่า  $\mu_{J.T.}$  จะลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และถ้าความดันสูงมาก ๆ  $\mu_{J.T.}$  จะมีค่าเป็นลบ หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่าที่ความดันต่ำ ก๊าซไนโตรเจนจะเย็นตัวลง แต่ที่ความดันสูง ๆ ก๊าซไนโตรเจนจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นในการขยายตัวแบบเอดิเอแบติก ระหว่างการเปลี่ยนแปลงที่ความดันต่าง ๆ จะมีอยู่จุดหนึ่งที่ก๊าซขยายตัวแล้วไม่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ เรียกจุดนี้ว่า จุดกลับตัว (inversion point) จะมีค่า  $\mu_{J.T.}$  เท่ากับศูนย์ และจุดนี้ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เช่น ณ.ที่ความดัน 200 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน จะพบว่า

- ที่อุณหภูมิ  $-150^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิของก๊าซจะเพิ่มขึ้น
- ที่อุณหภูมิ  $-100^{\circ}\text{C}$  ถึง  $200^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิของก๊าซจะลดลง
- ที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิของก๊าซจะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง

ดังนั้น ที่ความดันคงที่ (200 บรรยากาศ) จะมีอุณหภูมิที่จุดกลับตัว (inversion temperature) อยู่ 2 จุด คือ จุดกลับตัวขั้นต่ำ (lower inversion) และจุดกลับตัวขั้นสูง (upper inversion) ระหว่าง 2 จุดนี้ ก๊าซจะเย็นตัวลง (ช่วง  $-100^{\circ}\text{C}$  ถึง  $200^{\circ}\text{C}$ ) แต่ช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า  $-100^{\circ}\text{C}$  และสูงกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  นั้น ก๊าซจะร้อนขึ้น

ปรากฏการณ์ของจุล-ทอมสัน มีประโยชน์ในการทำก๊าซให้เป็นของเหลว ทำได้โดยผ่านก๊าซจากบริเวณที่มีความดันสูงให้แพร่ผ่านผนังบาง ๆ ที่มีรูพรุนอย่างช้า ๆ เข้าสู่บริเวณที่มีความดันที่ต่ำกว่า จะทำให้ก๊าซขยายตัวและเย็นลง เมื่อทำเช่นนี้หลาย ๆ ครั้งจะทำให้ก๊าซเย็นลงเรื่อย ๆ จนควบแน่นเป็นของเหลวได้

#### 6.4 การขยายตัวเอดิเอแบติกที่ผันกลับได้ (Reversible adiabatic expansion)

ขบวนการเอดิเอแบติก (adiabatic process) เป็นขบวนการที่ไม่มีการสูญเสียหรือรับความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม หรือพูดอีกนัยหนึ่งก็คือ ไม่มีการถ่ายเทความร้อน ( $q = 0$ ) ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เมื่อนำกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์มาพิจารณาการขยายตัวของก๊าซในขบวนการเอดิเอแบติกที่ผันกลับได้

$$\therefore dE = dq + dW$$

เมื่อเป็นขบวนการเอดิเอแบติก จะได้ว่า  $dq = 0$

$$\therefore dE = dW$$

$$\text{หรือ } \Delta E = -PdV \quad \dots\dots\dots(6.38)$$

เมื่อก๊าซเป็นตัวทำงานโดยการขยายตัว จะได้งาน ( $dW$ ) ที่มีเครื่องหมายเป็นลบและงานที่เกิดขึ้นนี้ได้มาจากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในของก๊าซเท่านั้น เพราะไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ถ้าก๊าซที่นำมาพิจารณาเป็นก๊าซอุดมคติ และแทนสมการ (6.17) ลงในสมการ (6.38) จะได้

$$nC_v dT = -PdV \quad \dots\dots\dots(6.39)$$

เนื่องจากก๊าซที่พิจารณาเป็นก๊าซอุดมคติ จะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า  $P = nRT/V$  แทนค่าในสมการ (6.39) จะได้

$$nC_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

จัดเรียงสมการใหม่ จะได้

$$nC_v \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad \dots\dots\dots(6.40)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (6.40) จากสภาวะเริ่มต้น ( $T_1, V_1$ ) ไปยังสภาวะสุดท้าย ( $T_2, V_2$ ) โดยถือว่า  $C_v$  เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เราจะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$\begin{aligned} nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nR \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(6.41) \end{aligned}$$

จากสมการ (6.41) จะเห็นว่า การขยายตัวของก๊าซ จะได้ปริมาตรสุดท้าย  $V_2$  มากกว่าปริมาตรเริ่มต้น  $V_1$  ทำให้  $V_1/V_2$  มีค่าน้อยกว่า 1 ซึ่งทำให้ค่าของ  $\ln(V_1/V_2)$  มีค่าเป็นลบ ดังนั้นทอมทางซ้ายมือก็จะต้องมีค่าเป็นลบด้วย คือ  $T_2 < T_1$  หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่า **ในการขยายตัวของก๊าซแบบเอดิเอแบติกจะทำให้อุณหภูมิก๊าซลดลง**

ถ้าจัดรูปสมการ (6.41) เสียใหม่ จะได้

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_v} \quad \dots\dots\dots(6.42)$$

จากสมการ (6.25) คือ  $R = C_p - C_v$  และถ้าใช้สัญลักษณ์  $\gamma$  แทน  $C_p/C_v$  เมื่อแทนค่าในสมการ (6.42) จะได้

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(C_p/C_v)-1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \dots\dots\dots(6.43)$$



จากกฎรวมของก๊าซอุดมคติ จะได้ว่า  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$$

แทนค่าลงในสมการ (6.43) จะได้สมการใหม่คือ

$$\frac{P_2V_2}{P_1V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\text{หรือ } \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

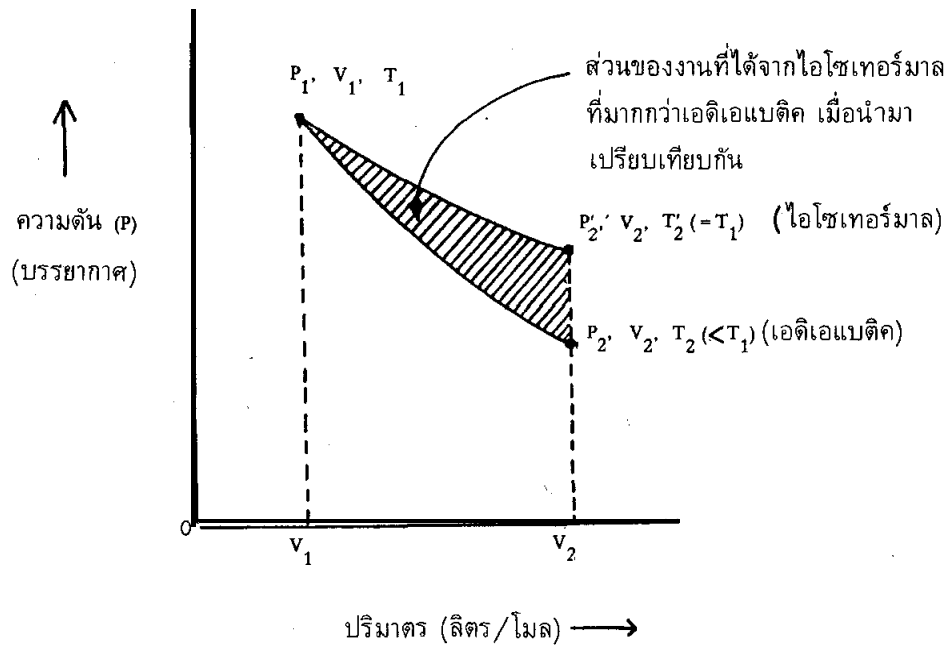
ในที่สุดการขยายตัวของก๊าซอุดมคติแบบผันกลับได้ ซึ่งไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \quad \dots\dots\dots(6.44)$$

จากสมการ (6.44) เราสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ คือ

$$PV^\gamma = \text{ค่าคงที่} \quad \dots\dots\dots (6.45)$$

เมื่อเปรียบเทียบการขยายตัวของก๊าซอุดมคติแบบผันกลับได้ ระหว่างกระบวนการแบบไอโซเทอร์มอล (isothermal process) กับกระบวนการเอดิเอแบติก (adiabatic process) โดยกำหนดให้เริ่มต้นที่สภาวะอันเดียวกันคือที่ความดัน  $P_1$  อุณหภูมิ  $T_1$  และปริมาตร  $V_1$  เมื่อก๊าซอุดมคติขยายตัวจะได้ปริมาตรสุดท้ายอันเดียวกันคือ  $V_2$  ดังนั้นในกระบวนการการขยายตัวของก๊าซแบบไอโซเทอร์มอลจะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า  $PV$  มีค่าคงที่ เมื่ออุณหภูมิคงที่ ( $T_1 = T_2$ ) ส่วนในกระบวนการแบบเอดิเอแบติกจะได้  $PV^\gamma$  มีค่าคงที่ โดยที่อุณหภูมิของก๊าซจะลดลง ( $T_2 < T_1$ ) ในขณะที่ก๊าซขยายตัวดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เนื่องจาก  $\gamma$  มีค่ามากกว่า 1 เพราะ  $C_p > C_v$  ดังนั้น ความดันสุดท้าย  $P_2$  ในกระบวนการแบบเอดิเอแบติกมีค่าน้อยกว่าความดันสุดท้าย  $P_2'$  ในกระบวนการแบบไอโซเทอร์มอลที่ปริมาตรสุดท้าย  $V_2$  เท่ากัน เราสามารถเขียนเป็นกราฟระหว่าง  $P$  และ  $V$  สำหรับกระบวนการทั้งสองแบบได้ดังนี้



รูปที่ (6.3) แสดงกราฟระหว่าง P และ V สำหรับขบวนการแบบไอโซเทอร์มอลและเอดิเอบแตติก

จากรูปที่ (6.3) จะเห็นว่าพื้นที่ภายใต้เส้นโค้ง (curve) เป็นงานที่ได้จากการขยายตัวของก๊าซจากปริมาตร  $V_1$  ไปยัง  $V_2$  ของแต่ละขบวนการ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกันจะเห็นว่า งานที่ได้จากการขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอล มีค่ามากกว่างานที่เกิดจากการขยายตัวแบบเอดิเอบแตติก และงานส่วนที่ได้มากกว่าจะได้มาจากความร้อนที่ระบบ (ก๊าซ) ดูดมาจากสิ่งแวดล้อม ในขณะที่ก๊าซขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอล ความร้อนที่ดูดเข้ามาจะถูกเปลี่ยนมาเป็นงาน แต่ในขบวนการแบบเอดิเอบแตติกจะไม่มีการดูดหรือคายความร้อนกับสิ่งแวดล้อม ( $q = 0$ )

**ตัวอย่างที่ 6.3** สมมติว่ามีก๊าซนีออน (neon gas) อยู่ 1 ลูกบาศก์เมตร ที่อุณหภูมิ 273.15 K ภายใต้ความดัน 10 บรรยากาศ จงคำนวณปริมาตรสุดท้ายและงานที่เกิดขึ้นเมื่อก๊าซนีออนขยายตัวจนมีความดันเหลือเพียง 1 บรรยากาศ

ก. ไอโซเทอร์มอลและผันกลับได้ (isothermal reversible expansion)

ข. เอดิเอบแตติกและผันกลับได้ (adiabatic reversible expansion)

ค. เอดิเอแบติกและผันกลับไม่ได้ (adiabatic irreversible expansion)

วิธีทำ ก) การขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอลที่ผันกลับได้

จากโจทย์จะต้องหาจำนวนโมลของก๊าซเสียก่อน โดยอาศัยความสัมพันธ์ที่ว่า 1 โมลของก๊าซอุดมคติจะมีปริมาตรเท่ากับ 22.414 ลิตร ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ณ อุณหภูมิ 273.15 K ดังนั้น ก๊าซที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 273.15 K จะมีปริมาตรของก๊าซดังนี้ ที่อุณหภูมิตั้งแต่จะได้ความสัมพันธ์ของความดันกับปริมาตรของก๊าซคือ

$$\begin{aligned}P_2 V_2 &= P_1 V_1 \\V_2 &= \frac{P_1 V_1}{P_2} \\&= \frac{(10 \text{ atm})(1 \text{ m}^3)}{1 \text{ atm}} \\&= 10 \text{ m}^3\end{aligned}$$

$$\therefore V_2 = 10^4 \text{ liter}$$

จากการคำนวณจะได้ปริมาตรสุดท้ายของก๊าซเท่ากับ  $10^4$  ลิตร

$$\begin{aligned}\therefore \text{จำนวนโมลของก๊าซ}(n) &= 10^4 \text{ liter} / (22.414 \text{ liter/mol}) \\&= 446.15 \text{ mol}\end{aligned}$$

คำนวณงานที่เกิดขึ้นจากการขยายตัวของก๊าซแบบไอโซเทอร์มอลและผันกลับได้

$$\begin{aligned}\text{จากสูตร } \Delta E &= q + W \\ \text{อุณหภูมิตั้งที่ } \Delta E &= 0 \\ \therefore W &= -q \\ &= -nRT \ln(P_1/P_2) \\ &= -(446.15 \text{ mol})(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(273.15 \text{ K})\ln(10/1) \\ &= -2.333 \times 10^6 \text{ J} \\ &= -2.333 \times 10^3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$\therefore$  จากการขยายตัวของก๊าซแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิตั้งที่จะเกิดงานเท่ากับ  $2.333 \times 10^3$  กิโลจูล

ข) การขยายตัวแบบเอดิอแบติกที่ผันกลับได้

ในการขยายตัวของก๊าซแบบนี้ ปริมาตรสุดท้ายคำนวณได้โดยใช้สูตรต่อไปนี้

$$\begin{aligned}P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \\ \text{เมื่อ } \gamma &= C_p / C_v \\ &= (C_v + R) / C_v \\ \text{แทนค่า } C_v &= 3R/2 \\ \therefore \gamma &= 5/3\end{aligned}$$

แทนค่าของเทอมต่าง ๆ ในสูตรข้างต้นจะได้ผลลัพธ์ของ  $V_2$  ดังนี้

$$\begin{aligned}V_2 &= (P_1/P_2)^{1/\gamma} V_1 \\ &= (10 \text{ atm}/1 \text{ atm})^{3/5} (1 \text{ m}^3) \\ &= 3.981 \text{ m}^3 \\ &= 3.981 \times 10^3 \text{ liter}\end{aligned}$$

ปริมาตรสุดท้ายของก๊าซมีค่าเท่ากับ  $3.981 \times 10^3$  ลิตร

คำนวณอุณหภูมิสุดท้ายของก๊าซ โดยใช้สูตร

$$\begin{aligned}P_2 V_2 &= nRT_2 \\ T_2 &= P_2 V_2 / nR \\ &= (1 \text{ atm})(3.981 \times 10^3 \text{ liter}) / 446.15 \text{ mol} (0.0821 \text{ liter}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol})\end{aligned}$$

$$\therefore \text{อุณหภูมิสุดท้ายของก๊าซ} = 108.68 \text{ K}$$

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta E = q + W$$

เนื่องจากเป็นขบวนการแบบเอดิอแบติก จะได้  $q = 0$

$$\begin{aligned}\therefore w &= \Delta E \\ &= nC_v \Delta T\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{แทนค่า} &= (446.15 \text{ mol})(3/2)(8.3143 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol})(108.68 - 273.15) \text{ K} \\ &= -915.134 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ดังนั้นงานที่เกิดจากการขยายตัวแบบเอดิอแบติกมีค่าเท่ากับ 915.134 กิโลจูล

ค) การขยายตัวแบบเอดิเอแบติกที่ผันกลับไม่ได้

ถ้าปล่อยให้ความดันของก๊าซลดลงอย่างรวดเร็วจากความดัน 10 บรรยากาศ เป็น 1 บรรยากาศ โดยการขยายตัวของก๊าซเป็นแบบเอดิเอแบติกต้านกับความดันภายนอกที่คงที่ เนื่องจากว่าขบวนการนี้ไม่เป็นแบบผันกลับได้ เราจะใช้ความสัมพันธ์ของ  $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$  ไม่ได้

เนื่องจากว่าเป็นขบวนการแบบเอดิเอแบติก จะได้ว่า  $q = 0$  จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ จึงลดลงมาเป็น  $\Delta E = W$  และ  $\Delta E$  เป็นฟังก์ชันของสถานะ จึงไม่ขึ้นอยู่กับวิถีทางของการเปลี่ยนแปลง

$$\begin{aligned} \text{เพราะว่า } W &= \Delta E \\ &= nC_v(T_2 - T_1) \end{aligned} \dots\dots\dots(1)$$

และงานที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซต้านกับความดันภายนอกคงที่ จะได้อางานคือ

$$\begin{aligned} W &= -P_{\text{ext}} \Delta V \\ &= -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

เพราะความดันสุดท้ายจากการขยายตัวของก๊าซจะมีค่าประมาณหรือเท่ากับความดันภายนอก (คือ  $P_{\text{ext}} \approx P_2$ ) และแทนค่า  $V = nRT/P$  ลงในสมการข้างบนจะได้

$$w = -P_2 \left( \frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) \dots\dots\dots(2)$$

แทนค่า  $w$  ในสมการ (1) ลงในสมการ (2) จะได้สมการใหม่เป็น

$$\begin{aligned} nC_v (T_2 - T_1) &= -P_2 \left( \frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) \\ n(3R/2) (T_2 - T_1) &= -nRP_2 \left[ (T_2/P_2) - (T_1/P_1) \right] \\ 1.5 (T_2 - 273.15\text{K}) &= -(1 \text{ atm}) \left[ (T_2/1 \text{ atm}) - (273.15 \text{ K}/10 \text{ atm}) \right] \\ T_2 &= 174.82 \text{ K} \end{aligned}$$

∴ อุณหภูมิต่ำสุดท้าย  $T_2 = 174.82$  องศาเซลเซียส  
เมื่อแทนค่า  $T_2$  ลงในสมการ (1) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
W &= n(3R/2) (T_2 - T_1) \\
&= (446.15 \text{ mol})(1.5(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol}))(174.82 - 273.15) \text{ K} \\
\therefore W &= -547.12 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

งานที่เกิดขึ้นจากการขยายตัวแบบเอดิอแบติกที่ผันกลับไม่ได้มีค่าเท่ากับ 547.12 กิโลจูล

**หมายเหตุ** เมื่อเปรียบเทียบขบวนการขยายตัวของก๊าซแบบเอดิอแบติก เมื่อผันกลับได้ และผันกลับไม่ได้ จะพบว่า งานที่เกิดขึ้นในขบวนการผันกลับได้จะมีค่าเท่ากับ 915.134 กิโลจูล ซึ่งมีค่ามากกว่างานที่เกิดขึ้นในขบวนการผันกลับไม่ได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 547.12 กิโลจูล ที่ไม่คิดเครื่องหมายลบ เพราะว่าเครื่องหมายลบนี้แสดงให้รู้ว่าเป็นการกระทำของก๊าซต่อสิ่งแวดล้อม (ระบบเป็นตัวทำงาน) เท่านั้น

**ตัวอย่างที่ 6.4** จงคำนวณหาอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและความดันสุดท้ายของ 1 โมลของก๊าซฮีเลียม ในการอัดก๊าซฮีเลียมแบบเอดิอแบติกที่ผันกลับได้จาก 44.8 ลิตร ที่อุณหภูมิ 0 °ซ ไปเป็น 22.4 ลิตร กำหนดให้ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ ( $C_V$ ) มีค่าเท่ากับ 12.55 จูล / องศา.โมล ซึ่งเป็นค่าคงที่ และค่า  $\gamma$  ของก๊าซฮีเลียมมีค่าเท่ากับ 1.67

**วิธีทำ** เนื่องจากเป็นขบวนการแบบเอดิอแบติกที่ผันกลับได้ จะได้ความสัมพันธ์ในรูปสมการดังนี้ เนื่องจากพิจารณา 1 โมลของก๊าซฮีเลียม

$$\therefore C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = -R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

แทนค่าในสมการ

$$(12.55 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \ln \left( \frac{T_2}{273.15 \text{ K}} \right) = -(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \ln \left( \frac{22.4 \text{ liter}}{44.8 \text{ liter}} \right)$$

$$\ln T_2 - \ln(273.15 \text{ K}) = -(8.3143/12.55) \ln(0.5)$$

$$\ln T_2 = 0.4592 + 5.6100$$

$$\therefore T_2 = 432.33 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}
\text{ดังนั้นอุณหภูมิเพิ่มขึ้น} &= T_2 - T_1 \\
&= (432.33 - 273.15) \text{ K} \\
&= 159.18 \text{ องศาเคลวิน}
\end{aligned}$$

เราสามารถหาค่าความดันสุดท้ายของก๊าซฮีเลียมหลังจากถูกอัดด้วยแบบเอดิเอแบติกได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์ที่ว่า

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\therefore P_2 = P_1 (V_1/V_2)^\gamma$$

หาค่า  $P_1$  ซึ่งเป็นความดันเริ่มต้นของ 1 โมล ของก๊าซฮีเลียมที่มีปริมาตร 44.8 ลิตร ณ อุณหภูมิ 273.15 K เสียก่อน โดยใช้สูตร  $P_1 V_1 = nRT_1$

$$\therefore P_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$$

$$= (1 \text{ mol})(0.0821 \text{ liter}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol})(273.15 \text{ K})/44.8 \text{ liter}$$

$$= 0.501 \text{ atm}$$

แทนค่า  $P_1$  ลงในสมการข้างต้นเพื่อหาค่า  $P_2$

$$\therefore P_2 = (0.501 \text{ atm})(44.8/22.4)^{1.67}$$

$$= 1.594 \text{ atm}$$

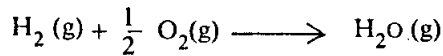
ดังนั้น ภายหลังจากที่ก๊าซถูกอัดตัวจะมีความดันเท่ากับ 1.594 บรรยากาศ

## 6.5 เทอร์โมเคมี (Thermochemistry)

เทอร์โมเคมีเป็นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมี ซึ่งมักมีการคายหรือดูดพลังงานในรูปของความร้อน ความร้อนที่เกิดขึ้นในระหว่างที่มีปฏิกิริยา เราเรียกว่าความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction หรือ enthalpy of reaction) ซึ่งแบ่งออกได้เป็นสองประเภทคือ ปฏิกิริยาที่คายความร้อนออกมาเรียกว่า ปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) จะทำให้พลังงานของระบบลดลง และปฏิกิริยาที่ดูดความร้อนเข้าไป เรียกว่าปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ซึ่งจะทำให้พลังงานของระบบเพิ่มขึ้น

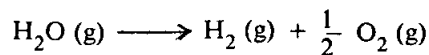
ในห้องปฏิบัติการเรามักจะทดลองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายใต้ความดันบรรยากาศที่คงที่มากกว่าที่จะทดลองในปริมาตรคงที่ ดังนั้นเราจะสนใจความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาภายใต้ความดันคงที่ และความร้อนที่วัดได้จากปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy change) โดยแทนด้วยสัญลักษณ์  $\Delta H$  ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฟังก์ชันของสถานะ ทำให้  $\Delta H$  ไม่ขึ้นอยู่กับการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ตัวอย่างของปฏิกิริยาคายความร้อน เช่น ปฏิกิริยาการสันดาปของก๊าซไฮโดรเจน



จะให้  $\Delta H = -241.750$  กิโลจูล (ที่ 291.15 K) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 241.750 กิโลจูล

ถ้าความร้อนคายออกมาจากปฏิกิริยา เราจะกำหนดให้ค่าของ  $\Delta H$  มีเครื่องหมายลบ ซึ่งจัดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ในทางตรงข้าม ถ้าไอน้ำ (ก๊าซ) สลายตัวให้ก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนแล้ว ปฏิกิริยาจะกลายมาเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และค่า  $\Delta H$  มีเครื่องหมายเป็นบวกดังปฏิกิริยา



จะได้  $\Delta H = 241.750$  กิโลจูล (ที่ 291.15 K) แสดงว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อให้ความร้อนเข้าไปเท่ากับ 241.750 กิโลจูล

เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) เป็นฟังก์ชันของสถานะไม่ขึ้นอยู่กับวิถีทางการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ดังนั้น  $\Delta H$  จะขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นกับสภาวะสุดท้ายเท่านั้น ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ให้อยู่ในรูปของคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\Delta H = \sum_p n_p H_p - \sum_R n_R H_R \quad \dots\dots\dots(6.46)$$

เมื่อ  $\sum_p$  และ  $\sum_R$  เป็นเครื่องหมายที่แสดงถึงผลรวมของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น ตามลำดับ

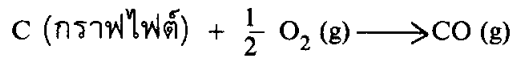
- $\Delta H$  คือ ความร้อนของปฏิกิริยา
- $n_p$  และ  $n_R$  คือ จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น ตามลำดับ
- $H_p$  คือ เอนทาลปีของสารแต่ละตัวของสารผลิตภัณฑ์
- $H_R$  คือ เอนทาลปีของสารแต่ละตัวของสารตั้งต้น

## 6.6 กฎผลรวมความร้อนของเฮสที่คงที่ (Hess's Law of Constant Heat Summation)

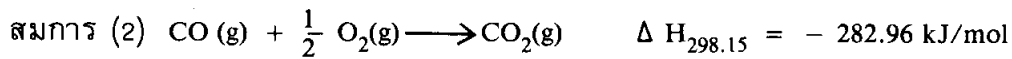
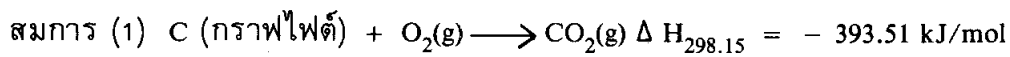
จากผลของกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ ทำให้เราทราบว่า  $\Delta H$  เป็นฟังก์ชันของสถานะ จะขึ้นกับสภาวะตอนเริ่มต้นกับสภาวะตอนสุดท้ายเท่านั้น ไม่ขึ้นอยู่กับวิถีทางการเกิดปฏิกิริยาและเฮสได้อาศัยหลักการนี้ตั้งขึ้นเป็นกฎ เรียกว่า กฎผลรวมความร้อนที่คงที่ (The



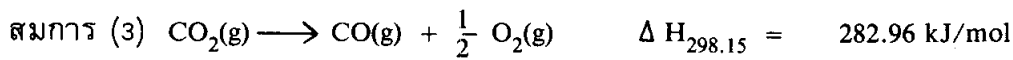
Law of Constant Heat Summation) ซึ่งกล่าวไว้ว่า “การเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) ของปฏิกิริยาใด ๆ จะมีค่าคงที่เสมอ ไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวหรือประกอบขึ้นด้วยหลาย ๆ ขั้นตอนก็ตาม” และเราสามารถนำกฎของเฮสมาหา  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาที่ไม่สามารถหาได้จากการทดลอง ตัวอย่างเช่น ต้องการหา  $\Delta H_{298.15}$  (ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิคงที่ 298.15 K) ของปฏิกิริยา



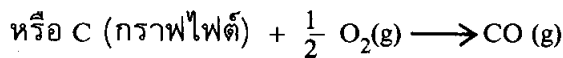
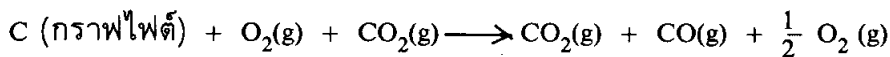
ในการทดลองจะหา  $\Delta H_{298.15}$  ของปฏิกิริยานี้ได้ยากมาก เพราะว่า CO ที่เกิดขึ้นจะรวมกับ  $O_2$  กลายเป็น  $CO_2$  ดังนั้นต้องอาศัยกฎของเฮสมาหา  $\Delta H_{298.15}$  ของปฏิกิริยาดังกล่าวได้ ถ้าเราทราบ  $\Delta H_{298.15}$  สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



ถ้ากลับสมการ (2) หรือเอาลบคูณตลอดจะได้สมการใหม่ดังนี้

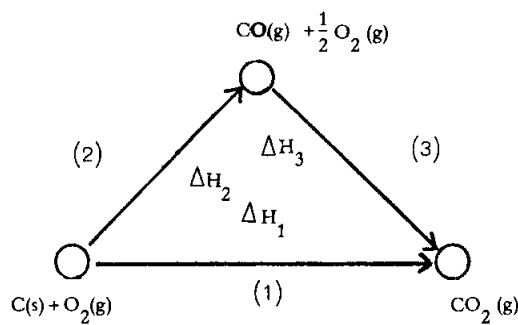


ถ้าเอาสมการ (1) + (3) จะได้สมการที่เราต้องการคือ



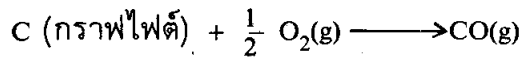
และ  $\Delta H_{298.15}$  ที่เราต้องการทราบ =  $[(- 393.51) + (282.96)] \text{ kJ/mol}$   
 $= - 110.55 \text{ กิโลจูล/โมล}$

ถ้าจะเขียนเป็นแผนภาพก็ได้ดังรูปที่ (6.4)



รูปที่ (6.4) แผนภาพแสดงการเปลี่ยน  $C(s)$  กับ  $O_2(g)$  ไปเป็น  $CO_2(g)$  มีได้หลายทาง และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ 298.15 K

จากรูปที่ (6.4) เราสามารถนำแผนภาพมาหาค่า  $\Delta H_{298.15}$  ของปฏิกิริยา



เนื่องจาก  $\Delta H$  เป็นฟังก์ชันของสถานะ

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

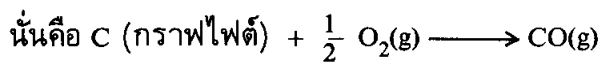
$$\text{จากที่กำหนดให้ } \Delta H_1 = -393.51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_3 = -282.96 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$= [(-393.51) - (-282.96)] \text{ kJ/mol}$$

$$= -110.55 \text{ kJ/mol}$$

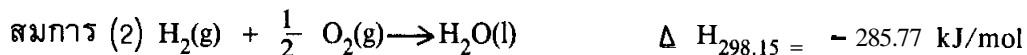
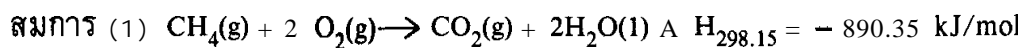


จะได้  $\Delta H_{298.15} = -110.55$  กิโลจูล/โมล

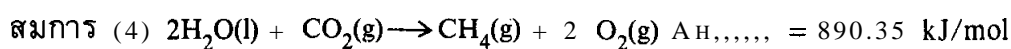
เมื่อนำกฎของเฮสมาหาค่า  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาใด ๆ จะต้องคำนึงถึง

1. จะต้องทำให้สมการสมดุล
2. จะต้องบอกสถานะทางกายภาพของสารแต่ละตัว เช่น เป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ
3. ถ้าสมการมีการเปลี่ยนแปลงทิศทาง เครื่องหมายของ  $\Delta H$  จะต้องเปลี่ยนเป็นตรงกันข้าม
4. ถ้าหากคูณสมการด้วยเลขตัวใด ก็ต้องคูณเลขตัวนั้นกับค่าของ  $\Delta H$  ด้วย

**ตัวอย่างที่ 6.5** จงหาค่า  $\Delta H_{298.15}$  ของปฏิกิริยาที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุ C และ H ทำให้เกิด  $\text{CH}_4$  จากสมการดังต่อไปนี้



ถ้าคูณสมการ (1) ด้วยลบตลอดหรือกลับสมการ (1) จะได้



ถ้าคูณสมการ (2) ด้วย 2 จะได้



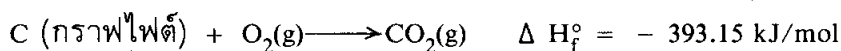
ถ้าเอาสมการ (3) + (4) + (5) จะได้



ในการรวมตัวของธาตุ C และ H ทำให้เกิด 1 โมลของ CH<sub>4</sub> นั้น ปฏิริยาที่เกิดขึ้นจะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 74.69 กิโลจูล

### 6.7 เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิด (Standard Enthalpies of Formation)

การวัดความร้อนของปฏิริยาจากการทดลองโดยตรงนั้นไม่สะดวก และมีบางปฏิริยาไม่สามารถวัดได้ แต่อาจจะคำนวณหาความร้อนได้ถ้าหากทราบความร้อนในตัว (เอนทาลปี) ของสารแต่ละตัวในสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น ซึ่งสารแต่ละตัวนั้นไม่อาจจะวัดความร้อนโดยตรงได้ แต่สามารถวัดการเปลี่ยนแปลงความร้อนของการเกิดสารประกอบจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารนั้นได้และนิยมวัดการเปลี่ยนแปลงความร้อนของปฏิริยาในรูปของเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดสาร (Standard enthalpy of formation) ใช้สัญลักษณ์ว่า ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> ซึ่งมีนิยามเป็นการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเมื่อ 1 โมลของสารประกอบในสภาวะมาตรฐานเกิดจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่อยู่ในสภาวะมาตรฐานเช่นกัน กำหนดสภาวะมาตรฐานด้วยความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 298.15 K หรือ 25°C ตัวอย่าง การเกิดสารประกอบที่สภาวะมาตรฐานของปฏิริยาต่อไปนี้

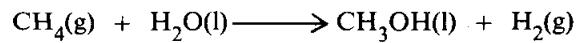


สำหรับ ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> ของสารประกอบใด ๆ ได้แสดงไว้ในตารางภาคผนวก และ ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> ของธาตุใด ๆ จะมีค่าเท่ากับศูนย์ เช่น ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> ของ O<sub>2</sub> หรือ ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> ของ H<sub>2</sub> มีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นถ้าหากทราบ ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> ของสารประกอบต่าง ๆ เราอาจคำนวณความร้อนของปฏิริยาที่เราสนใจได้โดยอาศัยหลักของเฮส หรือจะคำนวณจากสูตรทั่ว ๆ ไปคือ

$$\Delta H^\circ = \sum_p n_p \Delta H_f^\circ - \sum_R n_R \Delta H_f^\circ \quad \dots\dots\dots(6.47)$$

เมื่อ ΔH<sup>°</sup> คือ ความร้อนของปฏิริยาที่เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐาน  
 Σ<sub>p</sub> และ Σ<sub>R</sub> เป็นเครื่องหมายแสดงผลรวมของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นตามลำดับ  
 n<sub>p</sub> และ n<sub>R</sub> คือจำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นตามลำดับ ในปฏิริยาที่สมดุลแล้ว  
 ΔH<sub>f</sub><sup>°</sup> คือ ความร้อนมาตรฐานของการเกิดสาร

ตัวอย่างที่ 6.6 จงคำนวณความร้อนของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยา



กำหนดให้  $\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{CH}_4(\text{g}) = -74.85 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.84 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -238.64 \text{ kJ/mol}$

วิธีทำ จากสูตร  $\Delta H^\circ = \sum_p n_p \Delta H_f^\circ - \sum_R n_R \Delta H_f^\circ$

$$\Delta H^\circ = [1 \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) + 1 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g}))] - [1 \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) + 1 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))]$$

แทนค่า  $= [(-238.64) + 0] \text{ kJ} - [(-74.85) + (-285.84)] \text{ kJ}$

$\therefore \Delta H^\circ = 122.05 \text{ kJ}$

ดังนั้น ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้ จะต้องให้ความร้อนเท่ากับ 122.05 กิโลจูล

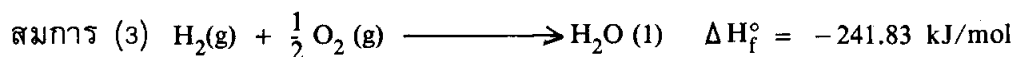
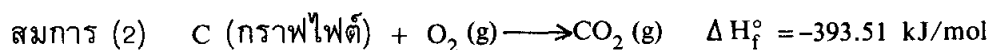
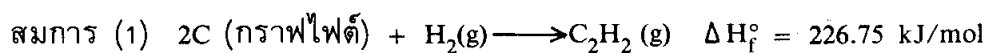
ตัวอย่างที่ 6.7 จงคำนวณความร้อนของการสันดาป  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  ที่สภาวะมาตรฐาน โดยอาศัยหลักของเฮส

กำหนดให้  $\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 226.75 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393.51 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241.83 \text{ kJ/mol}$

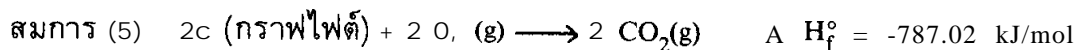
วิธีทำ การคำนวณความร้อนของการสันดาป  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  ที่สภาวะมาตรฐาน โดยอาศัยหลักของเฮสนั้น จะต้องเขียนสมการของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบที่โจทย์กำหนดมาให้เสียก่อน ดังนี้



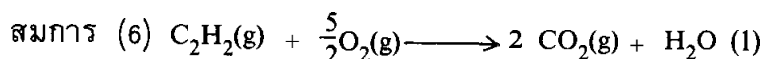
จัดสมการ (1) เสียใหม่โดยการกลับสมการหรือคูณด้วย  $-1$  ตลอดจะได้



คูณสมการ (2) ด้วย 2 ตลอดจะได้



นำสมการ (3) + (4) + (5) จะได้สมการของการสันดาป  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  ตามที่ต้องการคือ



$$\begin{aligned} \text{และ} \quad \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(3) + \Delta H_f^\circ(4) + \Delta H_f^\circ(5) \\ &= \left[ -241.83 \right] + (-226.75) + (-787.02) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -1255.60 \text{ kJ/mol}$$

$\therefore$  ความร้อนที่ได้จากการสันดาป 1 โมลของ  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  มีค่าเท่ากับ 1255.60 กิโลจูล

เราอาจจะคำนวณโดยใช้สูตรก็ได้ แต่ต้องเขียนสมการของปฏิกิริยาการสันดาปก่อนและสมการนั้นต้องสมดุลด้วย

$$\text{จากสูตร} \quad \Delta H^\circ = \sum_p n_p \Delta H_f^\circ - \sum_R n_R \Delta H_f^\circ$$

สมการ (6) เป็นสมการของปฏิกิริยาการสันดาปของ  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  ที่สมบูรณ์

$$\therefore \Delta H = \left[ 2(\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \right] - \left[ \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) + \frac{5}{2}(\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))) \right]$$

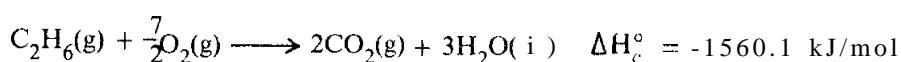
$$\text{แทนค่า} = \left[ 2(-398.51) + (-241.1) \right] \text{ kJ} - \left[ ((226.75) + 0) \text{ kJ} \right]$$

$$= -1255.60 \text{ kJ}$$

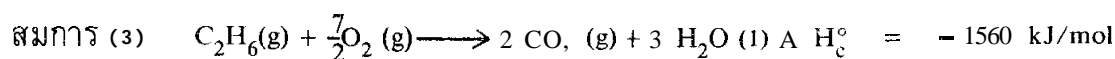
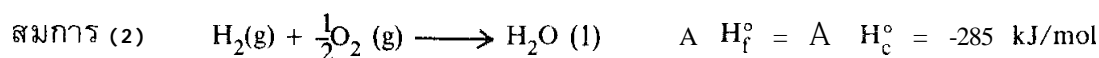
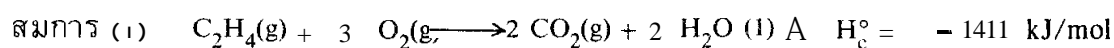
$\therefore$  ความร้อนที่คายออกมาจากการสันดาป 1 โมลของ  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  ที่คำนวณได้จากสูตรเท่ากับ 1255.60 กิโลจูล

## 6.8 เอนทาลปีมาตรฐานของการสันดาป (Standard Enthalpies of Combustion)

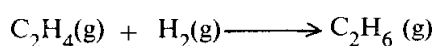
การสันดาปหรือการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบกับออกซิเจนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและจะให้ความร้อนหรือแสงออกมาเสมอ จึงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) เรานิยมวัดการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปีที่เกิดขึ้นเมื่อ 1 โมลของสารประกอบทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์กับออกซิเจนที่สภาวะมาตรฐาน เราเรียก  $\Delta H$  ที่สภาวะมาตรฐานนี้ว่า เอนทาลปีมาตรฐานของการสันดาป (Standard enthalpy of combustion) ใช้สัญลักษณ์ว่า  $\Delta H_c^\circ$  ตัวอย่าง ปฏิกิริยาของการสันดาปที่สภาวะมาตรฐาน



จากค่าเอนทาลปีมาตรฐานของการสันดาป เราอาจนำมาคำนวณหาความร้อนของปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นได้ เช่น หาความร้อนของปฏิกิริยา  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  โดยอาศัย  $\Delta H_c^\circ$  ดังนั้นเราต้องเขียนปฏิกิริยาของการสันดาปของสารแต่ละตัวเสียก่อน



นำสมการ (1) + (2) - (3) จะได้สมการที่ต้องการคือ



และ  $\Delta H^\circ = \Delta H_c^\circ(1) + \Delta H_c^\circ(2) - \Delta H_c^\circ(3) \dots \dots$  สมการ (4)

$$= \left[ (-1411) + (-285) - (-1560) \right] \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -136 \text{ kJ/mol}$$

ดังนั้น ปฏิกิริยาดังกล่าวจะให้ความร้อนออกมาเท่ากับ 136 กิโลจูล

เมื่อพิจารณาสมการ (4) จะเห็นว่า  $\Delta H_c^\circ(1)$  และ  $\Delta H_c^\circ(2)$  เป็น  $\Delta H_c^\circ$  ของสารตั้งต้น และ  $\Delta H_c^\circ(3)$  เป็น  $\Delta H_c^\circ$  ของสารผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจากตัวอย่างนี้เราอาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ว่า

$$\Delta H^\circ = \sum_R n_R \Delta H_c^\circ - \sum_P n_P \Delta H_c^\circ \quad \dots\dots\dots(6.48)$$

เมื่อ  $\Delta H_c^\circ$  คือ เอนทาลปีมาตรฐานของการสันดาป 1 โมลของสารประกอบในแต่ละปฏิกิริยาและจะเห็นว่าสมการ (6.48) นี้จะกลับกับสูตรในสมการ (6.47) ซึ่งใช้  $\Delta H_f^\circ$

### 6.9 วิธีวัดการเปลี่ยนแปลงของความร้อน (Determination of Enthalpy changes)

การวัดความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถวัดได้โดยเครื่องมือที่เรียกว่า คาลอริมิเตอร์ (Calorimeter) ซึ่งมีอยู่ 2 ประเภท ดังนี้

1. คาลอริมิเตอร์แบบธรรมดา (Simple calorimeter) ใช้วัดความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสภาวะความดันคงที่ (1 บรรยากาศ)
2. บอมบ์คาลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter) ใช้วัดความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสภาวะปริมาตรคงที่

ดังที่เคยกล่าวมาแล้วว่า ความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสภาวะความดันคงที่ ความร้อนที่วัดได้จะอยู่ในรูปของการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) ดังสมการ (6.4) และความร้อนของปฏิกิริยาที่ปริมาตรคงที่จะถูกวัดในรูปของการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $\Delta E$ ) ดังสมการ (6.1) ถ้าทราบค่า  $\Delta H$  หรือ  $\Delta E$  ค่าใดค่าหนึ่ง เราสามารถคำนวณอีกค่าหนึ่งได้จากสูตร (6.5) คือ

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

เมื่อ  $\Delta(PV)$  หมายถึง ผลต่างของ  $PV$  ภายในระบบ

พิจารณา  $\Delta(PV)$  ของปฏิกิริยาเคมี ถ้ามีเฉพาะของแข็งและของเหลว ค่า  $PV$  มักเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา และ  $\Delta(PV)$  มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ  $\Delta H$  หรือ  $\Delta E$  จนเกือบตัดทิ้งได้ แต่ถ้าในปฏิกิริยาที่มีก๊าซอยู่ด้วย เช่น ถ้าสารเริ่มต้นเป็นของเหลว และสารผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซแล้ว  $\Delta(PV)$  จะมีค่ามากพอสมควร

ถ้าสมมติก๊าซในปฏิกิริยาเป็นก๊าซอุดมคติ

$$PV = nRT$$

ในกรณีที่อุณหภูมิคงที่ จะได้ว่า

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

เมื่อ  $\Delta n$  คือ จำนวนโมลของก๊าซที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา

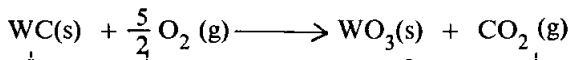
$$= \sum_p n_p(g) - \sum_R n_R(g) \quad \dots\dots\dots(6.49)$$

เมื่อ  $n_p(g)$  และ  $n_R(g)$  คือจำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ (g) และสารตั้งต้น (g) ตามลำดับ

แทนค่า  $\Delta (PV)$  ด้วย  $\Delta n(RT)$  ลงในสมการ (6.5) จะได้สมการใหม่คือ

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n(RT) \quad \dots\dots\dots(6.50)$$

**ตัวอย่างที่ 6.8** เมื่อนำ WC มาสันดาปกับออกซิเจนที่มากเกินไปในบอมบ์คาลอริมิเตอร์จะพบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



เมื่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $\Delta E$ ) ที่ 300 K มีค่าเท่ากับ -1992 kJ

1. จงหาค่าความร้อนของการสันดาป WC ( $\Delta H_c$ ) ที่ 300 K
2. จงคำนวณหาความร้อนของการเกิดสาร ( $\Delta H_f$ ) ของ WC จากธาตุที่เป็นองค์ประกอบ เมื่อกำหนดให้  $\Delta H_c$  ของ C (บริสุทธิ์) และ W (บริสุทธิ์) ที่ 300 K มีค่าเท่ากับ -393.5 kJ/mol และ -837.5 kJ/mol ตามลำดับ

**วิธีทำ** หาค่าความร้อนของการสันดาป WC ( $\Delta H_c$ ) ที่ 300 K เราสามารถคำนวณได้จากสูตร

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

$$\text{เมื่อ} \quad \Delta n = \sum_p n_p(g) - \sum_R n_R(g)$$

$$\text{จากปฏิกิริยาการสันดาป} \quad = 1 - 5/2 = -3/2$$

$$\text{แทนค่า} \quad \Delta H = (-1992 \text{ kJ}) + (-3/2 \text{ mol}) (8.3143 \times 10^{-3} \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}) (300 \text{ K})$$

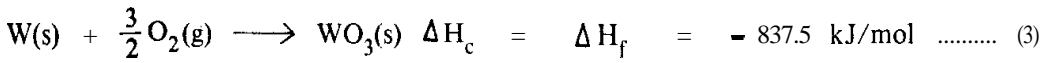
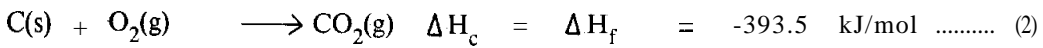
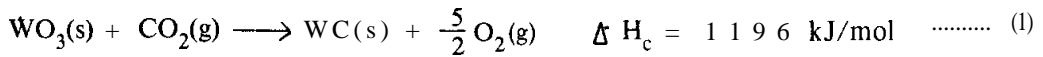
$$\therefore \Delta H = -1196 \text{ kJ}$$

ดังนั้นความร้อนของการสันดาป WC มีค่าเท่ากับ -1196 กิโลจูลต่อโมล

หาค่าความร้อนของการเกิด WC หมายถึง  $\Delta H_f$  ของ WC จากโจทย์และการคำนวณข้าง

ต้น จะได้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้





สมการ (1) + (2) + (3) จะได้ผลลัพธ์คือ



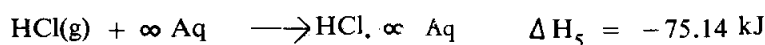
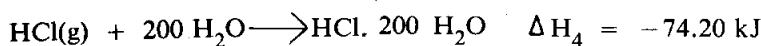
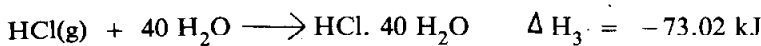
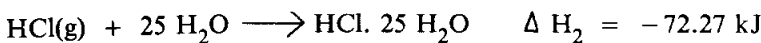
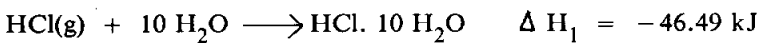
∴ ความร้อนของการเกิด 1 โมลของ wc จะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 35 กิโลจูล

### 6.10 ความร้อนของสารละลายและสารละลายที่เจือจาง (Heat of Solution and dilution)

ความร้อนของสารละลาย คือความร้อนที่เกิดขึ้นจากการละลายสารประกอบที่เป็นของแข็งในตัวทำละลาย หรือการผสมกันของของเหลวภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เช่น ความร้อนที่เกิดขึ้นในการเติม 1 โมลของตัวถูกละลาย (solute) X ลงใน n โมลของน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลาย (solvent) เราสามารถเขียนสมการที่เกิดได้ดังนี้

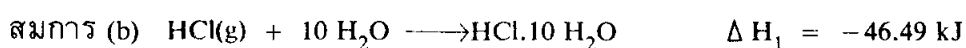
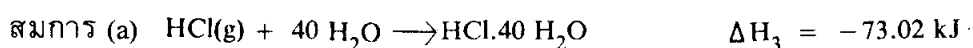


เมื่อ  $\Delta H_s$  คือความร้อนของสารละลาย  
ลองมาพิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

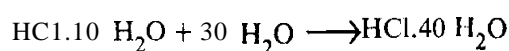


จากตัวอย่างข้างต้น จะแสดงให้เห็นว่า ความร้อนของสารละลายที่ให้ออกมาจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนเพิ่มขึ้นของน้ำที่มีอยู่ในสารละลาย ถ้าเติมน้ำจนได้สารละลายเจือจางถึงจุดหนึ่งที่ว่าจำนวนน้ำที่เติมต่อไปอีกไม่มีผลทางความร้อนแล้ว เราจะได้สารละลายเจือจางถึงอนันต์ (infinite dilution) ซึ่งจะให้ความร้อนออกมา ( $\Delta H_3$ ) เท่ากับ 75.14 กิโลจูลและใช้สัญลักษณ์  $A_\infty$  แทนน้ำจำนวนมาก ๆ

สำหรับการทำสารละลายที่มีอยู่ให้เจือจางโดยการเติมน้ำลงไปในสารละลายนั้น จะทำให้ความร้อนที่ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งเรียกว่าความร้อนของการเจือจาง (heat of dilution)  $\Delta H_{dil}$  สามารถคำนวณจาก  $\Delta H_3$  ของสารละลายต่าง ๆ เช่น เติมน้ำลงในสารละลายของกรดเกลือจาก HCl, 10 H<sub>2</sub>O เป็น HCl.40 H<sub>2</sub>O เราสามารถคำนวณ  $\Delta H_{dil}$  ได้ดังนี้



สมการ (a) - (b) พร้อมทั้งจัดเรียงสมการใหม่จะได้ผลลัพธ์คือ



$$\begin{aligned} \text{และ} \quad \Delta H_{dil} &= \Delta H_3 - \Delta H_1 \\ &= -73.02 \text{ kJ} - (-46.49 \text{ kJ}) \\ &= -26.53 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ในการทำสารละลายให้เจือจางดังตัวอย่างนี้ จะได้รับความร้อนที่คายออกมาเท่ากับ 26.53 กิโลจูล และค่า  $\Delta H_{dil}$  ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายกับจำนวนน้ำที่เติมลงในสารละลายนั้น

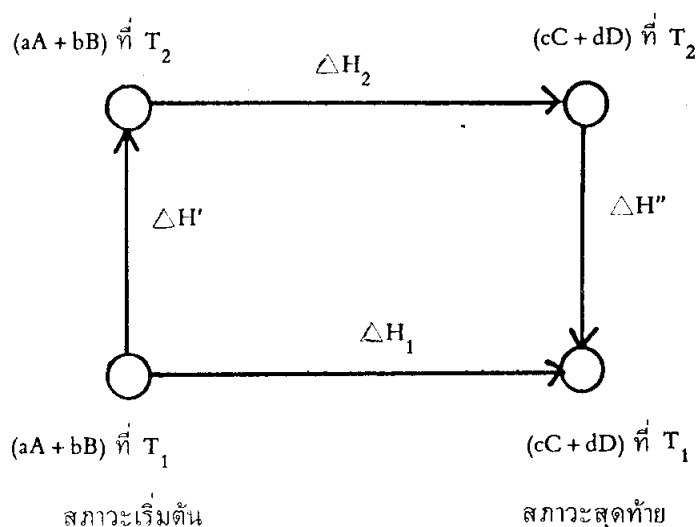
### 6.11 การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีกับอุณหภูมิ

#### (Dependence of Enthalpy change Temperature)

หัวข้อที่ผ่านมานั้นเป็นการกล่าวถึง  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298.15 K แต่ในทางปฏิบัติ บางครั้งเราสนใจการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วย ดังนั้นเราจะมาพิจารณาถึงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\Delta H$  กับอุณหภูมิ โดยอาศัยหลักที่ว่า  $\Delta H$  เป็นฟังก์ชันของสถานะ เช่น พิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



เมื่อ  $a, b, c,$  และ  $d$  คือจำนวนโมลของสาร  $A, B, C,$  และ  $D$  ตามลำดับ สมมติว่าเราทราบ  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $T_1$  มีค่าเท่ากับ  $\Delta H_1$  แต่ต้องการหาค่า  $\Delta H$  ที่อุณหภูมิ  $T_2$  ของปฏิกิริยาเดียวกัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากแผนภาพ โดยกำหนดให้  $C_p$  มีค่าคงที่ในช่วงที่อุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงจาก  $T_1$  ไปเป็น  $T_2$



เนื่องจาก  $\Delta H$  เป็นฟังก์ชันของสถานะ จากแผนภาพจะได้รับความสัมพันธ์ของ  $\Delta H$  ดังนี้

$$\Delta H_1 = \Delta H' + \Delta H_2 + \Delta H'' \quad \dots\dots\dots(6.52)$$

เมื่อ  $\Delta H'$  เป็นความร้อนที่ใช้ทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนอุณหภูมิจาก  $T_1$  ไปเป็น  $T_2$  ที่ความดันคงที่

$\Delta H''$  เป็นการเปลี่ยนแปลงความร้อนของสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิเปลี่ยนจาก  $T_2$  ไปเป็น  $T_1$  ที่ความดันคงที่

จากสูตร  $dH = nC_p dT$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H' &= H_2' - H_1' \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_R n_R C_p (\text{สารตั้งต้น}) dT \quad \dots\dots\dots(6.53) \end{aligned}$$

$$\text{เมื่อ } \sum_R n_R C_p \text{ (สารตั้งต้น)} = a C_p(A) + b C_p(B)$$

$$\text{และ } \Delta H'' = \int_{T_2}^{T_1} \sum_p n_p C_p \text{ (สารผลิตภัณฑ์)} dT$$

$$\text{เมื่อ } \sum_p n_p C_p \text{ (สารผลิตภัณฑ์)} = c C_p(C) + d C_p(D)$$

แทนค่า  $\Delta H'$  และ  $\Delta H''$  ลงในสมการ (6.52) แล้วจัดเรียงสมการใหม่ จะได้สมการดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_1 - \int_{T_1}^{T_2} \sum_R n_R C_p dT - \int_{T_2}^{T_1} \sum_p n_p C_p dT \\ &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\sum_p n_p C_p - \sum_R n_R C_p) dT \\ \dots \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} A C_p dT \dots\dots\dots(6.55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } A C_p &= \sum_p n_p C_p - \sum_R n_R C_p \dots\dots\dots(6.56) \\ &= (c C_p(C) + d C_p(D)) - (a C_p(A) + b C_p(B)) \end{aligned}$$

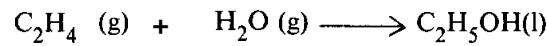
จากสมการ (6.55) ความแตกต่างของ  $\Delta H_1$  และ  $\Delta H_2$  ที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  นั้น จะขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างผลรวมความจุความร้อนของสารผลิตภัณฑ์ กับผลรวมความจุความร้อนของสารตั้งต้น โดยทั่วไปแล้วถ้าหากช่วงอุณหภูมิระหว่าง  $T_1$  และ  $T_2$  แตกต่างกันไม่มากนัก ผลต่างของความจุความร้อนดังกล่าวจะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นเราอาจถือได้ว่า  $\Delta H$  ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

**ตัวอย่างที่ 6.9** ก) จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการเกิด 1 โมล  $C_2H_5OH$  ที่ 25°C ดังปฏิกิริยาและข้อมูลดังต่อไปนี้

ปฏิกิริยา	$C_2H_4(g)$	$+ H_2O(g)$	$\longrightarrow$	$C_2H_5OH(l)$
$\Delta H_f^\circ$ (298.15K) kJ/mol	52.28	-241.83		-277.63
$C_p^\circ$ J/mol.K	43.55	33.58		111.46

ข) จากข้อมูลข้างต้น จงหา  $\Delta H$  เมื่อสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 15°C เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ 100°C

วิธีทำ ก) จากปฏิกิริยาที่โจทย์กำหนดมาให้คือ



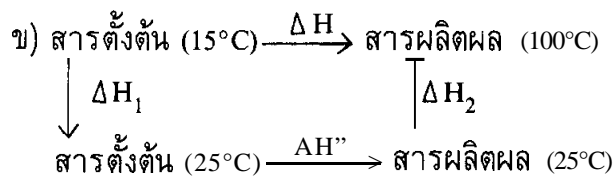
$$\text{จากสูตร} \quad \Delta H^\circ = \sum_p n_p \Delta H_f^\circ - \sum_R n_R \Delta H_f^\circ$$

$$\text{แทนค่า} \quad = (1) \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - [(1) \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + (1) \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})]$$

$$= [(1)(-277.63) - [(1)(52.28) + (1)(-241.83)]] \text{ kJ}$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -88.08 \text{ kJ}$$

ดังนั้น ปฏิกิริยาของการเกิด 1 โมล  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  จะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 88.08 กิโลจูล



จากแผนภาพ  $\Delta H_1$ , สำหรับการเปลี่ยนอุณหภูมิของสารตั้งต้น

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{288.15}^{298.15} \sum_R n_R C_p dT \\ &= (43.55 + 33.58) \text{ J/K} (298.15 - 288.15) \text{ K} \\ &= 771.3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H_1 = 7.713 \times 10^{-1} \text{ kJ}$$

คำนวณ  $\Delta H_2$  สำหรับการเปลี่ยนอุณหภูมิของสารผลิตภัณฑ์จาก 25 $^\circ\text{C}$  ไปเป็น 100 $^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \int_{298.15}^{373.15} \sum_p n_p C_p dT \\ &= (1 \text{ mol}) (111.46 \text{ J/K.mol}) (373.15 - 298.15) \text{ K} \\ &= 8359.50 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H_2 = 8.359 \text{ kJ}$$

จากแผนภาพ หาค่า  $\Delta H$  สำหรับการเปลี่ยนจากสารตั้งต้น (15 $^\circ\text{C}$ ) ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (100 $^\circ\text{C}$ ) จะได้ผลลัพธ์คือ

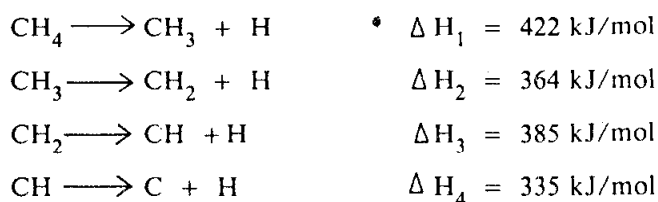
$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\
 &= [0.771 + (-88.08) + (8.359)] \text{ kJ} \\
 \therefore \Delta H &= -78.95 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น สารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 15°C เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ 100°C จะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 78.95 กิโลจูล

## 6.12 พลังงานพันธะ (Bond Energies)

พลังงานพันธะหรือเอนทาลปีพันธะ (bond energies) คือพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ทำลายพันธะของโมเลกุลให้แตกออกเป็นอะตอมหรืออนุมูล (radical) ซึ่งมีความสำคัญในการพิจารณาปฏิกิริยาเคมี

ถ้าศึกษาปฏิกิริยาที่มีการทำลายพันธะของโมเลกุล  $\text{CH}_4$  จะต้องใช้พลังงานในการทำลายพันธะตามขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้



พลังงานที่ใช้ทำลายพันธะของ C - H ในขั้นตอนต่าง ๆ มีค่าไม่เท่ากัน เมื่อนำค่าเหล่านี้มาเฉลี่ย ก็จะได้ค่าเอนทาลปีพันธะเฉลี่ยของ C - H ใน  $\text{CH}_4$  สำหรับค่าเอนทาลปีพันธะของอะตอมคู่หนึ่ง ๆ มีแสดงไว้ในตารางที่ (6.2) และ (6.3)

ตารางที่ (6.2) เอนทาลปีพันธะเฉลี่ย (กิโลจูล/โมล)

	S	Si	I	Br	Cl	F	O	N	C	H
H	339	339	299	366	432	563	463	391	413	436
c	259	290	240	276	328	441	351	292	348	
N					200	270		161		
O		369			203	185	139			
F		541	258	237	254	153				
Cl	250	359	210	219	243					
Br		289	178	193						
I		213	151							
Si	227	177								
S	213									

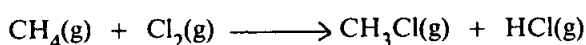
ตารางที่ (6.3) เอนทาลปีพันธะสำหรับโมเลกุลเฉพาะ (กิโลจูล/โมล)

พันธะ	เอนทาลปี	พันธะ	เอนทาลปี
CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>	368	CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	682
H <sub>2</sub> N - NH <sub>2</sub>	243	CH <sub>2</sub> = O	732
HO - OH	213	O = O	498
F - F	159	HN = O	481
CH <sub>3</sub> - Cl	349	HN = NH	456
NH <sub>2</sub> - Cl	251	CH <sub>2</sub> = NH	644
HO - Cl	251	N ≡ N	946
F - Cl	255	HC ≡ CH	962
CH <sub>3</sub> - H	435	HC ≡ N	937
NH <sub>2</sub> - H	431	C ≡ O	1075
OH - H	498		
F - H	569		
CH <sub>3</sub> - NH <sub>2</sub>	331		
CH <sub>3</sub> - OH	381		
CH <sub>3</sub> - I	234		
F - I	243		

ในการคำนวณหาความร้อนของปฏิกิริยาจากเอนทาลปีพันธะนั้น ขั้นตอนแรกจะต้องใช้พลังงานเพื่อทำลายพันธะในโมเลกุลให้เป็นอะตอมเสียก่อน ต่อมาอะตอมทั้งหลายจะเข้าสร้างพันธะต่อกันตามที่ต้องการ และจะคายพลังงานออกมาในระหว่างสร้างพันธะนั้นความร้อนของปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากับผลบวกของเอนทาลปีที่เปลี่ยนไปเมื่อเกิดการทำลายพันธะและการสร้างพันธะ หรือเขียนให้อยู่ในรูปสมการได้ คือ

$$\text{ความร้อนของปฏิกิริยา} = \text{พลังงานที่ใช้ในการทำลายพันธะ} + \text{พลังงานที่คายออกมาจากการสร้างพันธะ} \dots\dots\dots(6.57)$$

ตัวอย่างที่ 6.10 จงคำนวณหาความร้อนของปฏิกิริยาต่อไปนี้



วิธีทำ พันธะที่ถูกทำลายหมายถึงสารตั้งต้นคือ  $\text{CH}_4(\text{g})$  และ  $\text{Cl}_2(\text{g})$

$$1(\text{Cl} - \text{Cl}) \qquad \qquad \qquad \Delta H = \qquad 243 \text{ kJ}$$

$$4(\text{C} - \text{H}) \qquad \qquad \qquad \Delta H = 4 \times 435 \text{ kJ}$$

$$\therefore \text{ต้องใช้พลังงานในการทำลายพันธะ} = 1983 \text{ kJ}$$

พันธะที่สร้างขึ้น หมายถึงสารผลิตภัณฑ์คือ  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$  และ  $\text{HCl}(\text{g})$

$$1(\text{H} - \text{Cl}) \qquad \qquad \qquad \Delta H = \qquad -432 \text{ kJ}$$

$$3(\text{C} - \text{H}) \qquad \qquad \qquad \Delta H = 3 \times (-435) \text{ kJ}$$

$$1(\text{C} - \text{Cl}) \qquad \qquad \qquad \Delta H = \qquad -349 \text{ kJ}$$

$$\therefore \text{พลังงานที่คายออกมาจากการสร้างพันธะ} = -2086 \text{ kJ}$$

เนื่องจาก ความร้อนของปฏิกิริยา  $\Delta H = \text{พลังงานในการทำลายพันธะ} + \text{พลังงานจากการสร้างพันธะ}$

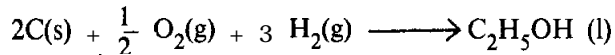
$$= 1983 \text{ kJ} + (-2086 \text{ kJ})$$

$$\therefore \text{ความร้อนของปฏิกิริยา} = -103 \text{ กิโลจูล}$$



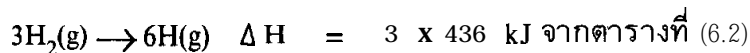
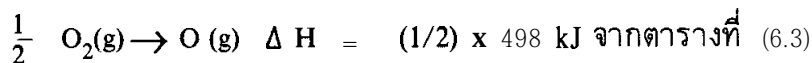
ตัวอย่างที่ 6.11 จงคำนวณ  $\Delta H_f^\circ$  ของ  $C_2H_5OH(l)$  เมื่อกำหนดให้  $\Delta H_{vap}$  ของ C เท่ากับ 717 กิโลจูล

วิธีทำ เขียนปฏิกิริยาของการเกิด  $C_2H_5OH$  ได้ดังนี้



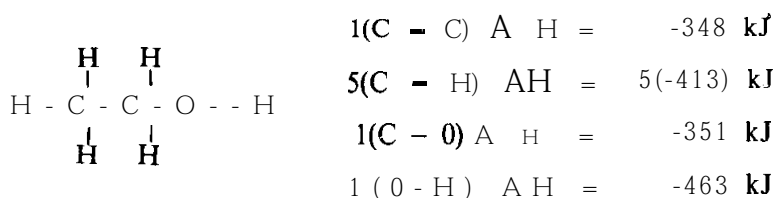
พันธะที่ถูกทำลายคือ

$$\begin{aligned} 2C(s) \rightarrow 2C(g) \quad \Delta H &= 2 \Delta H_{vap} \\ &= 2 \times 717 \text{ kJ (จากโจทย์กำหนดมาให้)} \end{aligned}$$



$\therefore$  พลังงานที่ใช้ในการทำลายพันธะ = 2991 kJ

พันธะที่ถูกสร้างขึ้นคือ  $C_2H_5OH$  ซึ่งมีโครงสร้างดังนี้



$\therefore$  พลังงานที่คายออกมาจากการสร้างพันธะ = -3227 kJ

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความร้อนของปฏิกิริยา } (\Delta H) &= (2991) \text{ kJ} + (-3227) \text{ kJ} \\ &= -236 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ดังนั้น  $\Delta H_f^\circ$  ของ  $C_2H_5OH$  มีค่าเท่ากับ -236 กิโลจูล

## แบบฝึกหัดสำหรับบทที่ 6

6.1 จงพิสูจน์ให้เห็นว่าในขบวนการผันกลับได้แบบเอดิเอแบติกในการขยายตัวของก๊าซนั้น จะทำให้อุณหภูมิสุดท้ายของก๊าซลดลงจากอุณหภูมิเริ่มต้น

6.2 100 กรัมของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 0°C มีความดัน 1 บรรยากาศ จากข้อมูลที่กำหนดให้ จงคำนวณหาค่า  $q$ ,  $\Delta E$  และ  $W$  ในแต่ละกรณีดังต่อไปนี้

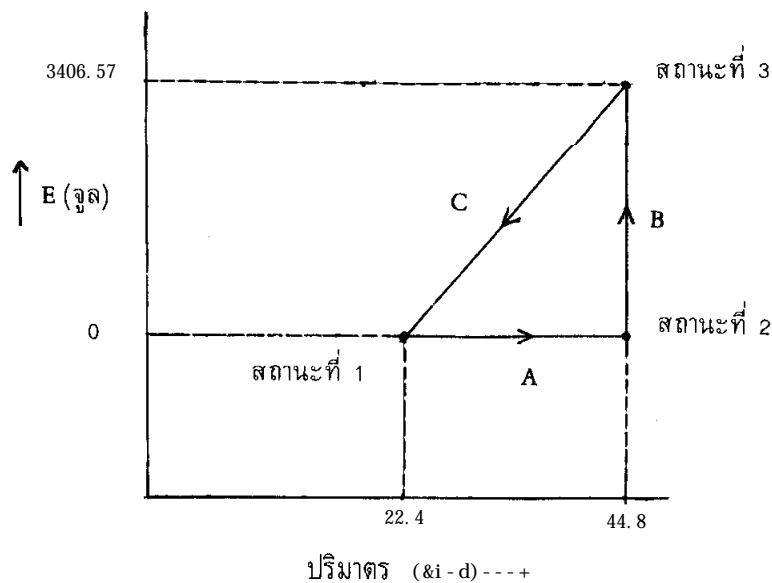
ก. ในขบวนการขยายตัวที่อุณหภูมิกคงที่ไปเป็นปริมาตรเท่ากับ 200 เดซิเมตร<sup>3</sup>

ข. ในขบวนการแบบไอโซคอริก (isochoric) ความดันสูงขึ้นเป็น 1.5 บรรยากาศ

ค. ในขบวนการแบบไอโซบาริก (isobaric) ซึ่งปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า

กำหนดให้  $C_p$  ของก๊าซไนโตรเจนเท่ากับ 29.121 จูล/องศาเซลวิน.โมล

6.3 1 โมลของก๊าซอะตอมเดี่ยว (monatomic gas) มีพฤติกรรมเป็นแบบก๊าซอุดมคติ เริ่มต้นที่ STP (คือสภาวะที่ 1) ผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ที่เป็นแบบผันกลับได้ดังแสดงในรูป จงเติมคำตอบในส่วนที่เว้นว่างไว้ในตารางที่ 1 และตารางที่ 2



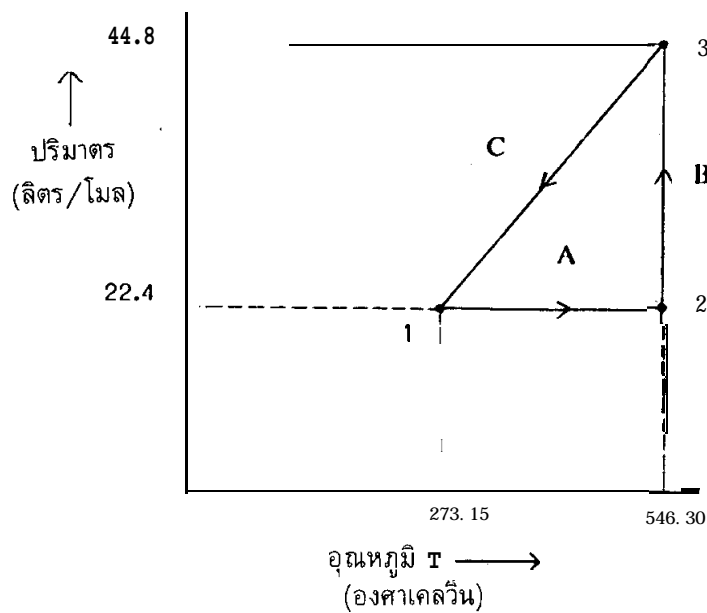
ตารางที่ 1

สภาวะ	P (บรรยากาศ)	V (ลิตร)	T (เคลวิน)
1	1.0	22.4	273.15
2		44.8	
3		44.8	

ตารางที่ 2

ขั้นตอน	ขอบข่ายการเป็นแบบ	q (จูล)	w (จูล)	E (จูล)
A	————	—	—	
B	————	—	—	
C'	————	—	—	—
	วัฏจักร	—		

6.4 ในขอบข่ายการวัฏจักรของก๊าซอุดมคติจำนวน 1 โมล ประกอบไปด้วยขั้นตอนแบบผันกลับได้ A, B และ C ดังแสดงไว้ในรูปข้างล่างนี้ จงเติมคำตอบที่เว้นว่างไว้ในตารางที่ 3 และตารางที่ 4



ตารางที่ 3

สถานะ	P (บรรยากาศ)	v (ลิตร)	T (เคลวิน)
1	_____	22.4	273.15
2	_____	22.4	546.30
3	_____	44.8	546.30

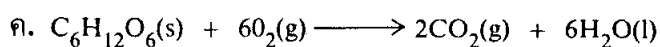
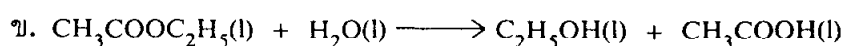
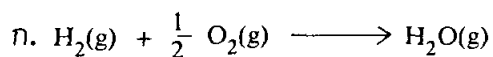
ตารางที่ 4

	เรียกชื่อขบวนการ	q (จูล)	w (จูล)	ΔE (จูล)
A	_____	—	—	—
B	_____	—	—	—
C	_____	—	—	—
	วัฏจักร	—	—	—

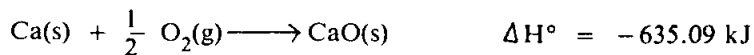
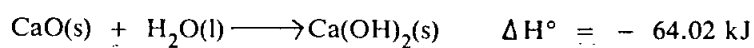
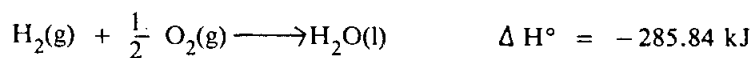
6.5 จงคำนวณอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและความดันสุดท้ายของก๊าซฮีเลียม เมื่อ 1 โมลของก๊าซดังกล่าว ถูกอัดตัวแบบผันกลับได้ที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อน (adiabatic) จากปริมาตร 44.8 ลิตรที่อุณหภูมิ 0°C ไปเป็น 22.4 ลิตร กำหนดให้  $C_v$  ของก๊าซฮีเลียมมีค่าคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับ 12.55 จูล/องศาเคลวิน.โมล และ  $\gamma$  ของก๊าซฮีเลียมมีค่าเท่ากับ 1.67

6.6 จงหาความเร็วของก๊าซฮีเลียมในการขยายตัวของก๊าซจากความดัน 100 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 1000 K ผ่านรูเล็ก ๆ ไปเป็นความดัน 1 บรรยากาศ สมมติว่าก๊าซฮีเลียมมีพฤติกรรมแบบก๊าซอุดมคติและการไหลของก๊าซนั้นเป็นแบบผันกลับได้ที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อน

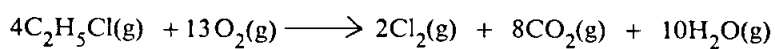
6.7 จงคำนวณหาความแตกต่างระหว่าง  $\Delta H$  และ  $\Delta E$  ที่อุณหภูมิ 25°C ในปฏิกิริยาต่อไปนี้



6.8 จงคำนวณเอนทาลปีของการเกิด  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$  ที่  $25^\circ\text{C}$  จากข้อมูลที่กำหนดให้ดังนี้



6.9 จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



ได้  $\Delta H_{298} = -5144.6 \text{ kJ}$

กำหนดให้

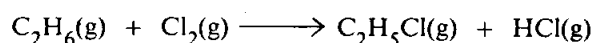
ความร้อนจากการสันดาปของ  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  ไปเป็น  $\text{CO}_2(\text{g})$  และ  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  มีค่าเท่ากับ  $-1426.7 \text{ kJ}$

ความร้อนของการเกิดสาร  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241.83 \text{ kJ}$

ความร้อนของการเกิดสาร  $\text{HCl}(\text{g}) = -92.31 \text{ kJ}$

จงคำนวณหา

ก.  $\Delta H_{298}$  สำหรับปฏิกิริยา

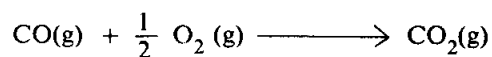


ข. ถ้าสมมติว่า  $\Delta C_p$  ของปฏิกิริยาในตอนต้นมีค่าเท่ากับ  $-41.84 \text{ J/deg}$  จงคำนวณหา  $\Delta H_{398}$

ค. จงคำนวณหา  $\Delta E$  ที่อุณหภูมิ  $298$  ในปฏิกิริยาตอนต้น

6.10 ในการเผาเนพธาซีน  $1$  กรัมในบอมม์คาลอริมิเตอร์ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  พบว่ามีการคายความร้อนออกมาเท่ากับ  $40.25$  กิโลจูล จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปีสำหรับขบวนการนี้

6.11 จงคำนวณหา  $\Delta H$  ที่อุณหภูมิ  $327^\circ\text{C}$  สำหรับปฏิกิริยา



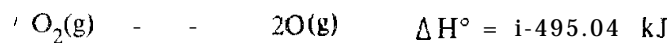
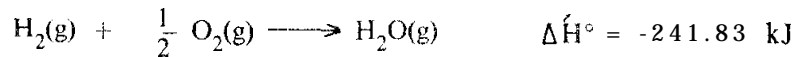
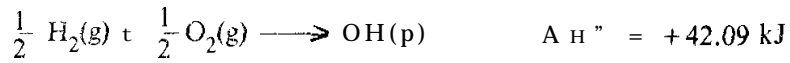
ให้ใช้ค่า  $\Delta H_f^\circ$  ของก๊าซต่าง ๆ ในตารางที่แสดงไว้ในภาคผนวกและกำหนดให้  $C_p$  ของก๊าซมีค่าดังนี้

$$C_p \text{ ของ CO(g)} = 26.86 + 6.97 \times 10^{-3} T - 8.20 \times 10^{-7} T^2$$

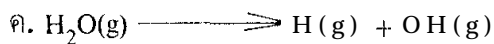
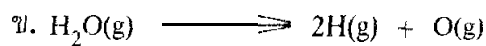
$$C_p \text{ ของ O}_2\text{(g)} = 25.72 + 12.98 \times 10^{-3} T - 38.63 \times 10^{-7} T^2$$

$$C_p \text{ ของ CO}_2\text{(g)} = 26.00 + 43.5 \times 10^{-3} T - 148.3 \times 10^{-7} T^2$$

6.12 จากข้อมูลที่ 25°C

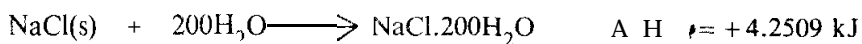
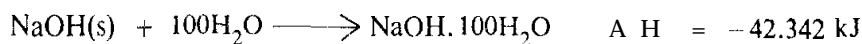
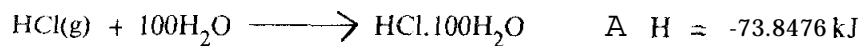


จงคำนวณ  $\Delta H^\circ$  สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้

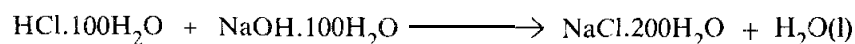


ง. สมมติว่าก๊าซเหล่านั้นเป็นก๊าซอุดมคติ จงคำนวณหา  $\Delta E$  สำหรับปฏิกิริยาทั้งสามในข้อ (ก), (ข) และ (ค)

6.13 จากความร้อนของสารละลายที่ 25°C



ส่วนค่า  $\Delta H_f^\circ$  ของ  $\text{HCl(g)}$ ,  $\text{NaOH(s)}$ ,  $\text{NaCl(s)}$  และ  $\text{H}_2\text{O(l)}$  หาได้จากตารางในภาคผนวก  
จงคำนวณหา  $\Delta H$  สำหรับปฏิกิริยา



6.14 จากความร้อนของการเกิดสาร (heat of formation) ที่ 25°C

สารละลาย	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Δ H (kJ/mol)	-811.32	-839.39	-853.24	-865.38

สารละลาย	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·20H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·100H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ∞ H <sub>2</sub> O
Δ H (kJ/mol)	-878.35	-882.82	-885.29	-907.51

จงคำนวณหาความร้อนของสารละลายของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ในสารละลายต่าง ๆ แล้วนำ ΔH<sub>s</sub> มาพล็อต (plot) กับเศษส่วนโมล (mole fraction) ของน้ำในสารละลาย

6.15 จากตารางในภาคผนวกและความร้อนของการเกิดสาร (ΔH<sub>f</sub>) ที่ 25°C ในสภาวะที่เป็นก๊าซ

สารประกอบ	CH <sub>4</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)
Δ H <sub>f</sub> <sup>o</sup> (kJ/mol)	-74.85	-84.67	52.28	226.75

จงคำนวณพลังงานพันธะของสารต่อไปนี้

- พันธะเดี่ยวของ C - C ใน C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
- พันธะคู่ของ C = C ใน C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- พันธะสามของ C ≡ C ใน C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>