

บทที่ ๑

อุณหเคมี

เนื้อหา

9.1 อุณหเคมี

9.1.1 สมการอุณหเคมี

9.1.2 ความร้อนกับปฏิกิริยาเคมี

9.1.3 ความร้อนภายในสาร

9.1.4 กฎการรวมค่าความร้อนของปฏิกิริยา

9.1.5 การทำนายความร้อนของปฏิกิริยา

9.1.6 การวัดความร้อนของปฏิกิริยา

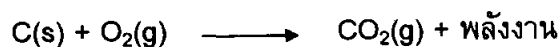
9.2 การเปลี่ยนแปลงพลังงานรูปอื่นที่มีใช้ความร้อน

9.2.1 พลังงานไฟฟ้า

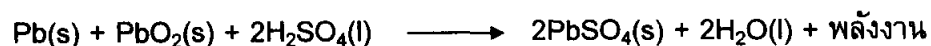
9.2.2 แสง

ปฏิกิริยาเคมีนับว่าเป็นหัวใจของวิชาเคมี การศึกษาปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญด้านหนึ่ง คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงาน ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของแต่ละสาร และปรากฏออกมาในรูปแบบต่าง ๆ กัน เช่น ความร้อน ไฟฟ้า แสง สี และพลังงานกล เป็นต้น ดังตัวอย่างต่อไปนี้

เมื่อใช้ถ่านหุงต้มอาหาร ถ่านจะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนในอากาศ ให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พร้อมกับพลังงานความร้อนและแสงสว่างออกมา



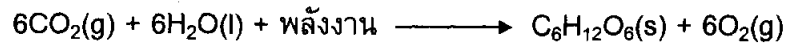
แบตเตอรี่สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าให้นำไปใช้สตาร์ทมอเตอร์ของรถยนต์ได้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ดังสมการ



เมื่อต้องการแยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนต้องให้พลังงานแก่ น้ำ ซึ่งอาจจะเป็นความร้อนหรือไฟฟ้าก็ได้ เพื่อไปช่วยแยกอะตอมของก๊าซออกจากกัน โดยมากเราคำนึงกับการผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำ น้ำถูกแยกออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน ดังสมการ



ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช ส่วนที่เป็นสีเขียวของพืชต้องการพลังงานแสงไปเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมี ดังสมการ



ในทางตรงข้าม เมื่อคาร์โบไฮเดรตถูกเผาผลาญในร่างกาย ปฏิกริยาเกิดขึ้นตรงข้ามกับปฏิกริยาข้างบน



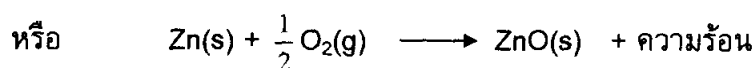
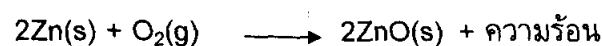
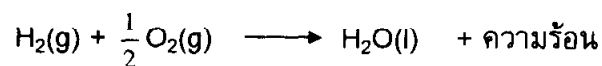
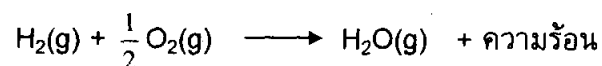
ปฏิกริยาของอัลกอฮอล์ แกสโซลีน (gasoline) กับออกซิเจนเหลวในเครื่องยนต์ของจรวด ให้พลังงานออกมามากมายจนสามารถส่งยานอวกาศออกไปนอกโลก หรือยิงจรวดไปได้ไกลถึง 4000 ไมล์

จากตัวอย่างที่กล่าวมาข้างต้น เราจะเห็นได้ว่า ปฏิกริยาหรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมีย่อมเกี่ยวกับพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ แต่ในที่นี้เราจะกล่าวถึงเฉพาะปฏิกริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับพลังงานความร้อนซึ่งมีเป็นจำนวนมาก ส่วนพลังงานรูปอื่นจะกล่าวโดยย่อเท่านั้น

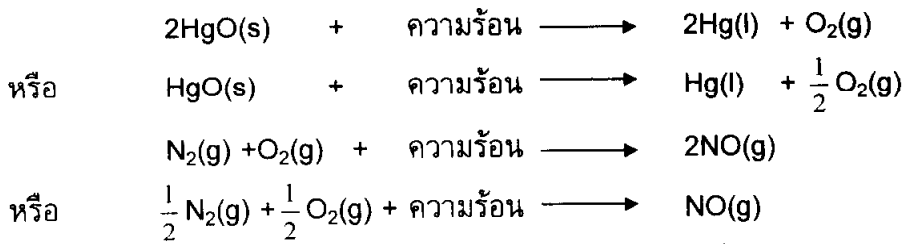
9.1 อุณหเคมี (Thermochemistry)

ปฏิกริยาเคมีจำนวนมากเกี่ยวข้องกับพลังงานความร้อน ซึ่งสังเกตได้จากการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบ (system) กับสิ่งที่อยู่โดยรอบ (surrounding) ในขณะที่เกิดปฏิกริยา โดยทั่วไปปรากฏออกมาในรูปแบบ การคายความร้อน เรียกว่าปฏิกริยาคายความร้อน (exothermic reaction) หรือการดูดกลืนความร้อน เรียกว่าปฏิกริยาดูดกลืนความร้อน (endothermic reaction)

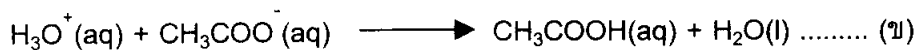
ปฏิกริยาคายความร้อน



ปฏิกิริยาคูดกลืนความร้อน



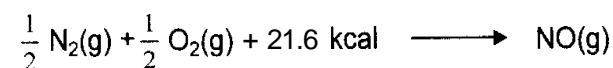
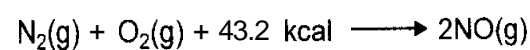
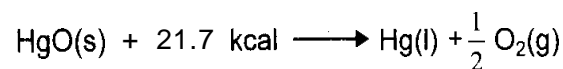
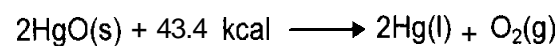
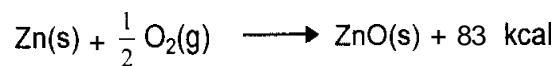
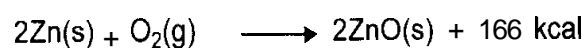
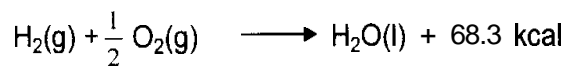
ในบางครั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิหนึ่งจะไม่มีมีการคายความร้อนหรือดูดกลืนความร้อนเลย (เรียก Athermic reactions) แต่ถ้าเป็นที่อุณหภูมิอื่นก็จะมีมีการคายความร้อนหรือดูดกลืนความร้อนได้เช่นเดียวกัน



สมการ (ก) ที่ 40° C และสมการ (ข) ที่ 22° C ไม่มีการดูดกลืนหรือคายความร้อนเลย

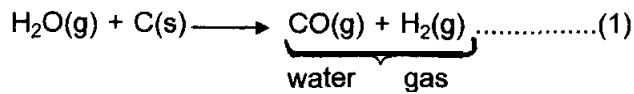
9.1.1 สมการอุณหเคมี (Thermochemical Equations)

นักเคมีมิใช่จะสนใจเพียงทิศทางของการเปลี่ยนแปลงความร้อนในปฏิกิริยาเคมีเท่านั้น แต่ยังสนใจถึงปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืนหรือคายออกมาอีกด้วย ปริมาณความร้อนที่วัดได้นั้นอยู่ในรูปของความร้อนที่เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับระบบ ซึ่งแสดงการเขียนสมการแบบ Thermochemical Equations ได้ดังนี้

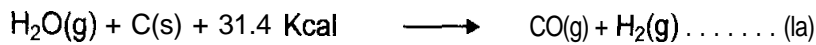


9.1.2 ความร้อนกับปฏิกิริยาเคมี

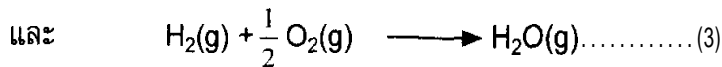
ที่อุณหภูมิ 600°C เมื่อผ่านไอน้ำไปยังถ่านหินที่ร้อน (ถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่) ถ่านหินกับไอน้ำจะทำปฏิกิริยากันเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับไฮโดรเจน



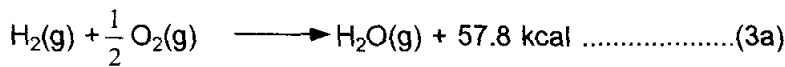
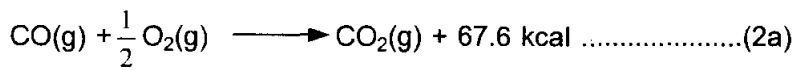
ผลการวัดปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืนเข้าไปในระบบนี้ ปรากฏว่า ความร้อน 31.4 kcal ถูกดูดกลืนเข้าไป เมื่อคาร์บอน 1 โมล เข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำ 1 โมล โดยที่ความร้อนจำนวนนี้ถูกใช้หมดไป เช่นเดียวกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา และเขียนสมการเป็นแบบสมการอุณหเคมี (Thermochemical equation) ได้เป็น



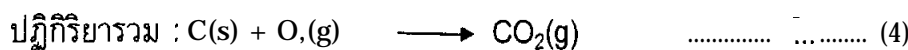
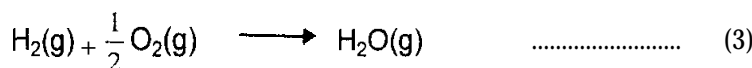
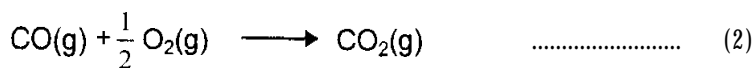
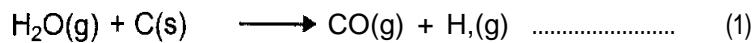
การติดไฟของ Water gas เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการสันดาป 2 ปฏิกิริยา คือ



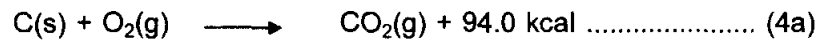
ปฏิกิริยา (2) และ (3) เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ความร้อนที่คายออกมามีปริมาณดังนี้



จากสมการการใช้ถ่านหินและไอน้ำเพื่อผลิต Water gas นั้น ปฏิกิริยาจะเกิดต่อเนื่องกับการสันดาปของ Water gas ให้คาร์บอนไดออกไซด์กับไอน้ำ ซึ่งพอจะมองเห็นได้ว่าในที่สุดก็คือ การสันดาปของถ่านหินให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์นั่นเอง ปฏิกิริยารวม (1) . (2) และ (3)



ถ้าเป็นเช่นนี้เราจะเผาค่านหินโดยตรงที่เดียวแทนที่จะใช้ Water gas จะได้ปริมาณความร้อนออกมาสักเท่าใด? และจากผลการศึกษพบว่าความร้อนของสมการ (4) คือ 94.0 kcal



ในตอนนี้อเราทราบว่าถ้าเผาคาร์บอน 1 โมลโดยตรง จะคายความร้อนออกมา 94.0 kcal แต่ถ้าทำถ่านหินจำนวนเดียวกันนี้ให้เป็น Water gas ก่อนความร้อนที่คายออกมาเท่ากับผลบวกของความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (2a) และ (3a) $67.6 + 57.8 = 125.4 \text{ kcal}$

ถ้าเราตั้งคำถามขึ้นว่า "ความร้อนที่เพิ่มขึ้นได้มาจากไหน ได้มาเปล่า ๆ หรือ ? คำตอบก็คือ ความร้อนที่เพิ่มขึ้นไม่ได้มาเปล่า ๆ แต่เป็นเพราะ Water gas คายความร้อนต่อโมลของคาร์บอนได้ดีขึ้น และเป็นเพราะในตอนเริ่มต้นเราได้ให้ความร้อนเข้าไปในระหว่างปฏิกิริยา (1a) ด้วย จึงพอจะสรุปผลทางความร้อนทั้งหมดได้ดังตารางนี้

ตารางที่ 9.1 แสดงผลทางความร้อนในการผลิตใช้ Water gas

	ความร้อนที่ถูกดูดกลืน (kcal)	ความร้อนที่คายออกมา (kcal)
ปฏิกิริยา (1a)	31.4	-
ปฏิกิริยา (2a)	-	67.6
ปฏิกิริยา (3a)	-	57.8
ปฏิกิริยารวม : (1a)+(2a)+(3a) = (4a)	31.4	125.4
ปฏิกิริยารวม : ความร้อนที่คายออกมา		125.4
ความร้อนที่ดูดกลืน		31.4
ผลการทดลองของปฏิกิริยา (4a)		94.0

9.1.3 ความร้อนภายในสาร (Heat content)

จากตัวอย่างที่ยกมาบอกให้ทราบว่าความร้อน 31.4 kcal ที่ถูกดูดกลืนเข้าไปในระหว่างเกิดปฏิกิริยา (1a) นั้น ถูกนำไปสะสมไว้ใน Water gas ปริมาณความร้อนที่สะสมไว้ในสารเป็นค่าตายตัว ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและผลิตผลจากปฏิกิริยา ดังนั้นความร้อนภายในสารจึงเป็นเครื่องแสดงถึงพลังงานที่สะสมไว้ในสารระหว่างการเกิดสารประกอบของมัน

ผลทางความร้อนในปฏิกิริยาเคมีจึงเป็นเครื่องวัดความแตกต่างระหว่างความร้อนภายในสารของผลิตภัณฑ์ (product) กับความร้อนภายในสารของสารเข้าทำปฏิกิริยา (reactant) ดังนั้นถ้าพลังงานถูกสะสมไว้ใน reactant มากกว่าพลังงานที่สะสมไว้ใน product ความร้อนจะคายออกมาระหว่างเกิดปฏิกิริยาและในทางกลับกันความร้อนจะถูกดูดกลืนถ้าพลังงานสะสมไว้ใน product มากกว่าใน reactant

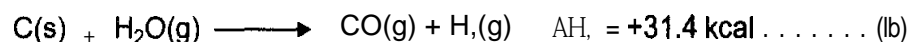
ถ้าสมมติให้ H แทนความร้อนภายในสาร (heat content)
 A แทนผลต่างหรือความแตกต่าง
 AH แทนความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา

นั่นคือ $AH = (\text{heat content ของ products}) - (\text{heat content ของ reactants})$ หรือ A (ความร้อนภายในสารของ products) - (ความร้อนภายในสารของ reactants)

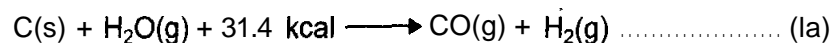
จากสมการ (1)

$$\begin{aligned} AH_1 &= (H \text{ ของ products}) - (H \text{ ของ reactants}) \\ &= [H_{CO} + H_{H_2}] - [H_C + H_{H_2O}] = H_{CO} + H_{H_2} - H_C - H_{H_2O} \\ &= +31.4 \text{ kcal} \end{aligned}$$

เขียนสมการ (1) ใหม่ได้เป็น



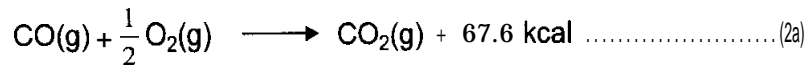
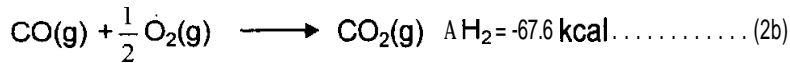
AH_1 มีค่าเป็นบวกแสดงว่า heat content ของ products มีค่าสูงกว่า heat content ของ reactants และการเขียนสมการ (1b) ก็เหมือนกับสมการ (1a) ทุกประการ



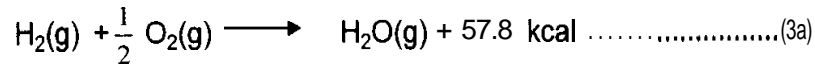
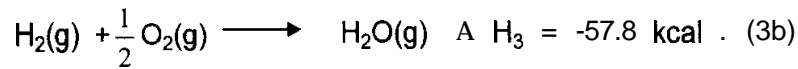
ในสมการ (2)

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= H_{CO_2} - H_{CO} - H_{\frac{1}{2}O_2} \\ &= -67.6 \text{ kcal} \end{aligned}$$

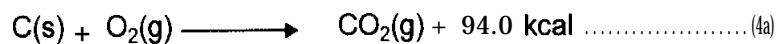
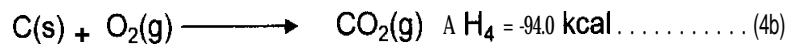
ΔH_2 มีค่าเป็นลบ แสดงว่า heat content ของ products มีค่าต่ำกว่า heat content ของ reactants และเขียนสมการใหม่ได้เป็น



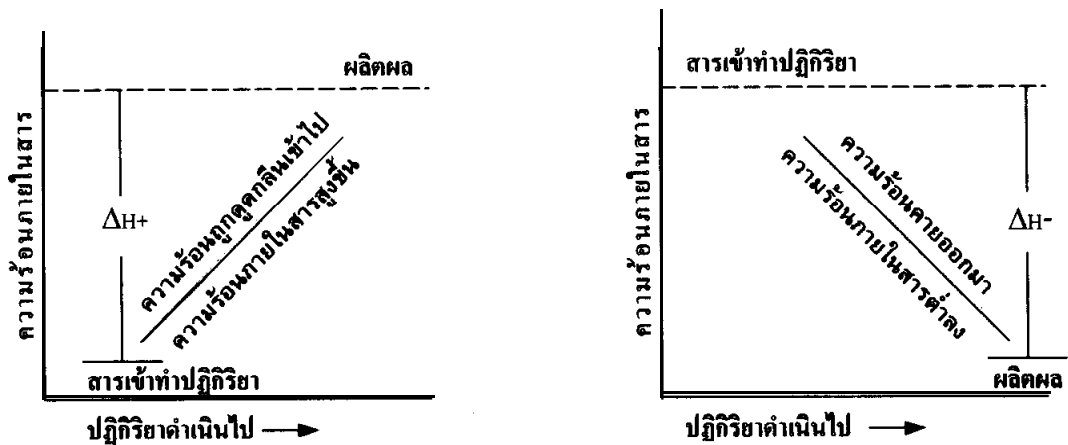
ในสมการ (3)



ในสมการ (4)



ดังนั้นถ้า ΔH เป็นบวก เมื่อ heat content ของ products เพิ่มสูงขึ้น (โดยการดูดกลืนความร้อนเข้าไป) ปฏิกริยาพวกนี้คือปฏิกริยาดูดกลืนความร้อน และถ้า ΔH เป็นลบเมื่อ heat content ของ products ลดลง (โดยการคายความร้อนออกมา) ปฏิกริยาพวกนี้ก็คือปฏิกริยาคายความร้อน ซึ่งแสดงให้เห็นเป็นรูปร่าง ๆ ได้ดังนี้



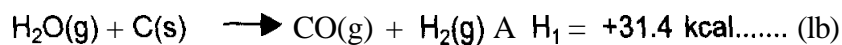
ΔH เป็นบวก : ความร้อนถูกดูดกลืนเข้าไป

ΔH เป็นลบ : ความร้อนคายออกมา

รูปที่ 9.1 แสดงการเปลี่ยนแปลง HEAT CONTENT ระหว่างเกิดปฏิกริยา

9. 1. 4 กฎการรวมค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Law of Additivity of Reaction Heats หรือ Hess's Law of Constant Heat Summation)

เราย้อนกลับไปดูตารางที่ 9.1 ผลทางความร้อนในการผลิตและการใช้ Water gas ในแง่ของ ΔH อีกครั้งหนึ่ง



ปฏิกิริยารวม : (1) + (2) + (3)



จะเห็นได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta H_4 &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= 31.4 + (-67.6) + (-57.8) \\ &= 31.4 - 67.6 - 57.8 \\ &= -94.0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

จากตัวอย่างข้างบนนี้ จะเห็นว่า ΔH_4 ที่ได้จากการทดลอง (4a) กับที่ได้จากผลบวกของ ΔH_1 , ΔH_2 และ ΔH_3 มีค่าเท่ากัน ซึ่งหลักเกณฑ์นี้ G.H.Hess เป็นผู้เสนอเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1840 โดยอาศัยผลการทดลองวัดความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction หรือ ΔH) มีใจความว่า "เมื่อปฏิกิริยาหนึ่ง เขียนได้จากผลบวกทางพีชคณิตของปฏิกิริยาอื่นที่ต่อเนื่องกันอีก 2 ปฏิกิริยาหรือมากกว่านั้นแล้ว ความร้อนของปฏิกิริยาก็คือ ผลบวกทางพีชคณิตของความร้อนของปฏิกิริยาเหล่านั้น"

9.1.5 การทำนายความร้อนของปฏิกิริยา (Predicting the Heat of Reaction)

นักเคมีได้วัดความร้อนของปฏิกิริยาไว้เป็นจำนวนมากแล้วรวบรวมค่าเหล่านี้ไว้ เพื่อนำไปใช้หาค่าความร้อนของปฏิกิริยาอื่นที่ยังมิได้ทำการวัดอีกมากมาย โดยใช้กฎการรวมค่าความร้อนของปฏิกิริยาหรือ Hess's Law

ตารางที่ 9.2 ความร้อนของปฏิกิริยาระหว่างธาตุ (อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1 บรรยากาศ)

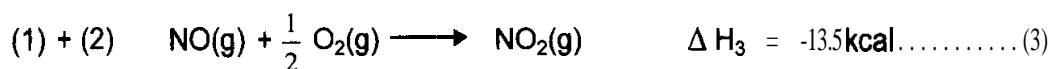
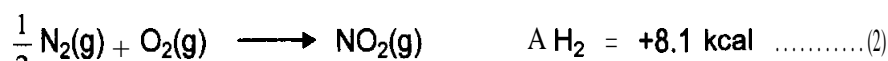
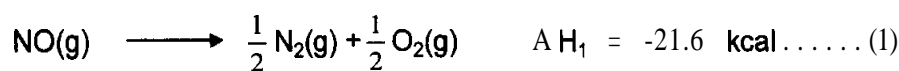
ธาตุ	สารประกอบ	ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction) (kcal/mol ของ product)
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-57.8
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-68.3
$\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{SO}_2(\text{g})$	-71.0
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-194.0
$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{NO}(\text{g})$	+21.6
$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{NO}_2(\text{g})$	+8.1
$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{NH}_3(\text{g})$	-11.0
$\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{CO}(\text{g})$	-26.4
$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{CO}_2(\text{g})$	-94.0
$2\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-20.2
$3\text{C}(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-24.8
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g})$	\longrightarrow $\text{HI}(\text{g})$	+6.2

จากค่าความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) ในตารางที่ 9.2 จงพิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 9.1 จงหาความร้อนของการสันดาปของไนตริกออกไซด์

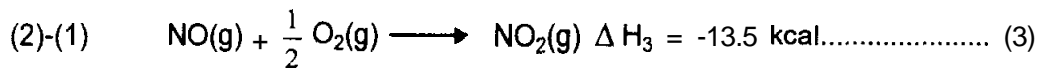
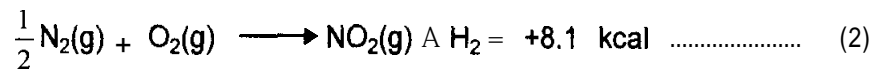
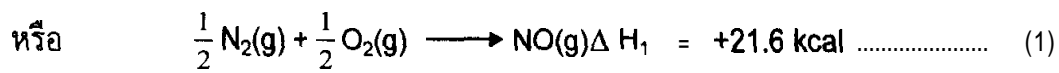


วิธีทำ จากตารางที่ 9.2



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

$$= (-21.6) + (+8.1) = -13.5 \text{ kcal}$$

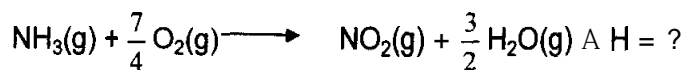


$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

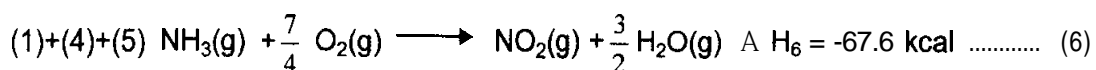
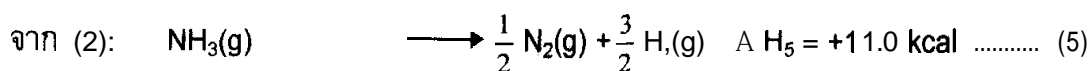
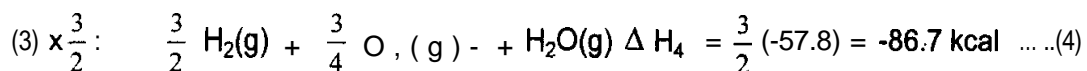
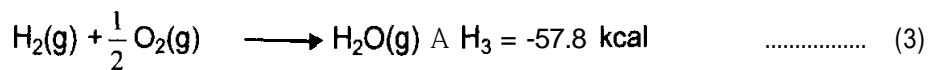
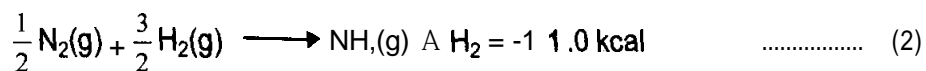
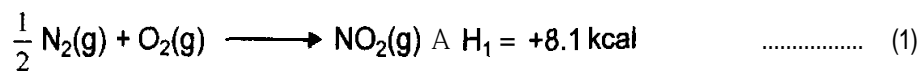
$$= (+8.1) - (+21.6)$$

$$= +8.1 - 21.6 = -13.5 \text{ kcal}$$

ตัวอย่างที่ 9.2 จงหาความร้อนของออกซิเดชันของแอมโมเนีย



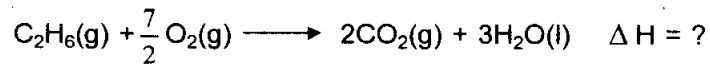
วิธีทำ จากตารางที่ 9.2



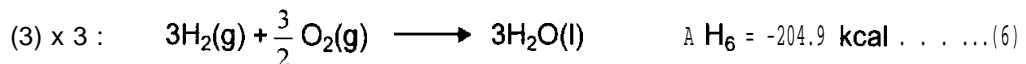
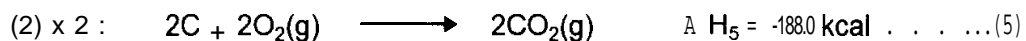
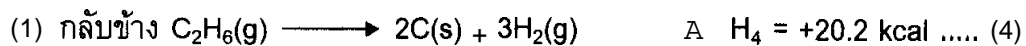
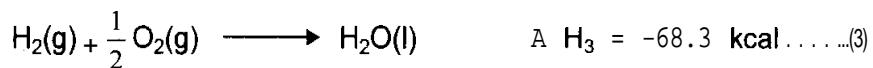
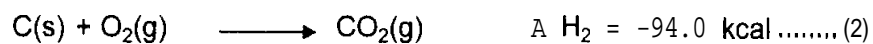
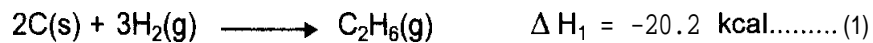
$$\Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$= (+8.1) + (-86.7) + (11.0) = -67.6 \text{ kcal}$$

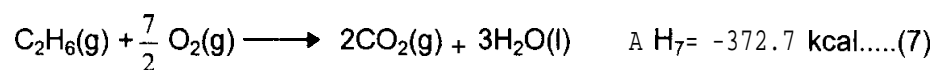
ตัวอย่างที่ 9.3 จงหาความร้อนของการสันดาปของอีเทน



วิธีทำ จากตารางที่ 9.2



(4) + (5) + (6)

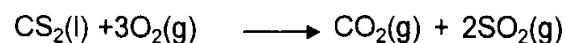


$$\Delta H_7 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

$$= (+20.2) + (-188.0) + (-204.9)$$

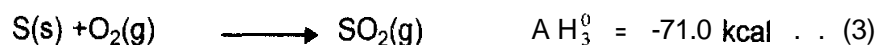
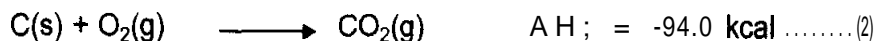
$$= -372.7 \text{ kcal}$$

ตัวอย่างที่ 9.4 จงหาความร้อนของการสันดาปของคาร์บอนไดซัลไฟด์

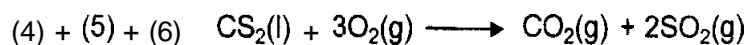
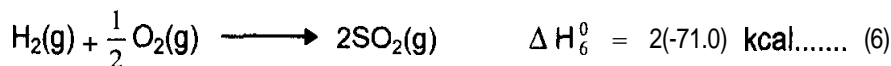
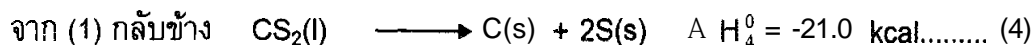


กำหนด



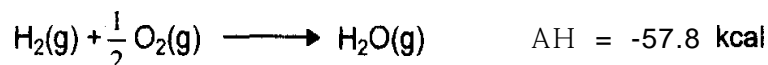
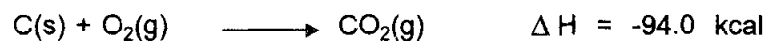


วิธีทำ



$$\begin{aligned} \Delta H_7^\circ &= \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + \Delta H_6^\circ \\ &= (-21.0) + (-94.0) + (-142.0) \\ &= -257.0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

การรวบรวมค่าความร้อนของปฏิกิริยาระหว่างธาตุตั้งในตารางที่ 9.2 นั้น ให้ความสะดวกแก่เรามากในการที่จะทำนายความร้อนของปฏิกิริยาอื่น ๆ แต่ค่าความร้อนของปฏิกิริยาในตารางที่ 9.2 เป็นเพียงส่วนน้อยของค่าที่ทราบกันแล้ว ความร้อนของปฏิกิริยามีอีกมากมายซึ่งบอกไว้ใน Handbook of Chemistry and Physics ในหัวข้อ "Heats of Formation" ซึ่งก็คือ "ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อธาตุต่าง ๆ เข้าทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบขึ้น" นั่นเอง เช่น



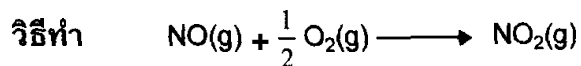
ความร้อน 94.0 kcal/mol ของ CO₂(g) ที่ให้ออกมา หรือความร้อน 57.8 kcal/mol ของ H₂O(g) ที่ให้ออกมา เรียกชื่อเฉพาะว่า heat of formation ของการเกิด CO₂(g) 1 โมล หรือ H₂O(g) 1 โมล ตามลำดับ แทนที่จะเรียกชื่อทั่วไปว่า ความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) และจากค่า heat of formation ก็นำมาคำนวณหาความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้เช่นกัน โดยใช้ผลบวกของ heat of formation ของ products ลบด้วยผลบวกของ heat of formation ของ reactants แต่ต้องไม่ลืมว่า heat of formation ของธาตุต่าง ๆ มีค่าเป็นศูนย์เสมอ

ตารางที่ 9.3 Heat of Formation (kcal/mol) at 25°C 1 atm

AgBr(s)	-23.8	Cr ₂ O ₃ (s)	-269.7	MgSO ₄	-305.5
AgCl(s)	-30.4	CuO(s)	-37.1	MnO(s)	-92.0
AgI(s)	-14.9	Cu ₂ O(s)	-39.8	MnO ₂ (s)	-124.5
Ag ₂ O(s)	-7.3	CuCl(s)	-11.6	NaBr(s)	-66.0
Ag ₂ S(s)	-7.6	CuSO ₄ (s)	-184.0	NaCl(s)	-98.2
Al ₂ O ₃ (s)	-399.1	FeO(s)	-63.7	NaF(s)	-136.0
BaCl ₂ (s)	-205.6	Fe ₂ O ₃ (s)	-196.5	NaI(s)	-68.8
BaCO ₃ (s)	-291.3	Fe ₃ O ₄ (s)	-267.0	NaOH(s)	-102.0
BaO(s)	-133.4	HBr(g)	-8.7	NH ₃ (g)	+11.0
Ba(OH) ₂ (s)	-226.2	HCl(s)	-22.1	NH ₄ Cl(s)	-75.4
BaSO ₄ (s)	-350.2	HF(g)	-64.2	NH ₄ NO ₃ (s)	-87.3
CaCl ₂ (s)	-190.0	HI(g)	+6.2	NO(g)	+21.6
CaCO ₃ (s)	-288.5	HNO ₃ (l)	-41.4	NO ₂ (g)	+8.1
CaO(s)	-151.9	H ₂ O(g)	-57.8	NIO(s)	-58.4
Ca(OH) ₂ (s)	-235.8	H ₂ O(l)	-68.3	PbBr ₂ (s)	-66.3
CaSO ₄ (s)	-342.4	H ₂ O ₂ (l)	-44.8	PbCl ₂ (s)	-85.9
CCl ₄ (l)	-32.3	H ₂ S(g)	-4.8	PbO(s)	-52.1
CH ₄ (g)	-17.9	H ₂ SO ₄ (l)	-193.9	PbO ₂ (s)	-66.1
CHCl ₃ (l)	-31.5	HgO(s)	-21.7	Pb ₃ O ₄ (s)	-175.6
CH ₃ OH(l)	-57.0	HgS(s)	-13.9	PCl ₃ (g)	-73.2
CO(g)	-26.4	KBr(s)	-93.7	PCl ₅ (g)	-95.4
CO ₂ (g)	-94.1	KCl(s)	-104.2	SiO ₂ (s)	-205.4
C ₂ H ₂ (g)	54.2	KClO ₃ (s)	-93.5	SnCl ₄ (s)	-83.6
C ₂ H ₄ (g)	12.5	KF(s)	-134.5	SnCl ₄ (l)	-130.3
C ₂ H ₆ (g)	-20.2	KOH(s)	-101.8	SnO(s)	-68.4
C ₃ H ₈ (g)	-24.8	HgCl ₂ (s)	-153.4	SnO ₂ (s)	-138.8
N-C ₂ H ₅ (g)	-29.8	MgCO ₃ (s)	-266	SO ₂ (g)	-71.0
N-C ₂ H ₁₂ (l)	-66.4	MgO(s)	-143.8	SO ₃ (g)	-94.5
CaO(s)	-57.2	Mg(OH) ₂ (s)	-221.0	ZnO(s)	-83.2
				ZnS(s)	-48.5
				ZnSO ₄ (aq)	-25.3

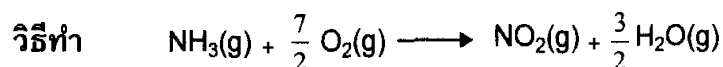
จากค่า heat of Fomation ในตารางที่ 9.3 และตัวอย่างที่ 9.1, 9.2, 9.3 และ 9.4 เดิมสามารถคำนวณค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ผลเช่นเดียวกัน

ตัวอย่างที่ 9.5 จงหาความร้อนของการสันดาปของไนตริกออกไซด์



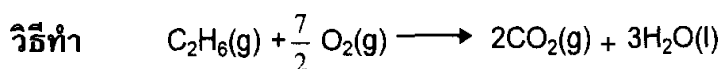
$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum H_f \text{ ของ products} - \sum H_f \text{ ของ reactants} \\ &= (+8.1) - \{(+21.6) + 0\} \\ &= +8.1 - 21.6 \\ &= -13.5 \text{ kcal} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 9.6 จงหาความร้อนของออกซิเดชันของแอมโมเนีย



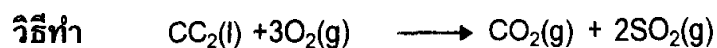
$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum H_f \text{ ของ products} - \sum H_f \text{ ของ reactants} \\ &= \{(+8.1) + \frac{3}{2}(-57.8)\} - \{(-11.0) + 0\} \\ &= +8.1 - 86.7 + 11.0 \\ &= -67.6 \text{ kcal} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 9.7 จงหาความร้อนของการสันดาปของอีเทน



$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum H_f \text{ ของ products} - \sum H_f \text{ ของ reactants} \\ &= \{2(-94.0) + 3(-68.3)\} - \{(-20.2) + 0\} \\ &= -188.0 - 204.9 + 20.2 \\ &= -372.7 \text{ kcal} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 9.8 จงหาความร้อนของการสันดาปของคาร์บอนไดซัลไฟด์



$$\Delta H = \sum H_f^0 \text{ ของ products} - \sum H_f^0 \text{ ของ reactants}$$

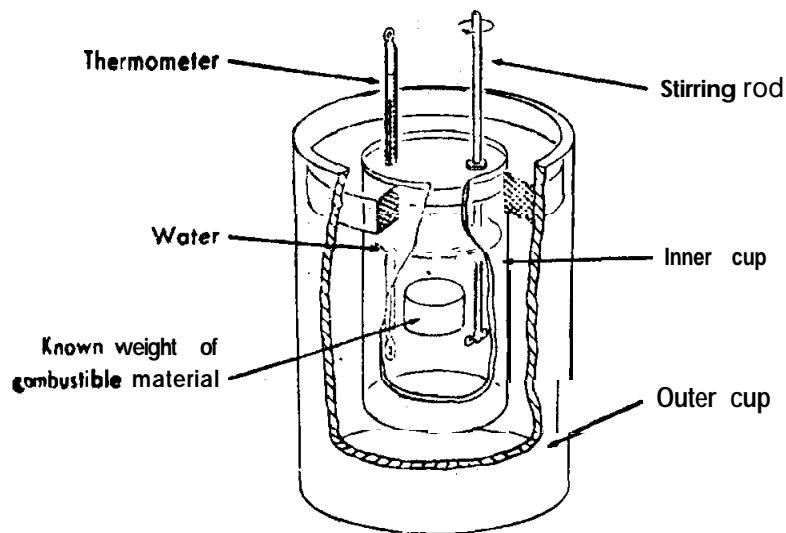
$$= [(-94.0) + 2(-71.0)] - [(+21.0) + 0]$$

$$= -94.0 - 142.0 - 21.0$$

$$= -257.0 \text{ kcal}$$

9.1.6 การวัดความร้อนของปฏิกิริยา (The Measurement of Reaction Heat)

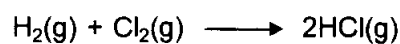
เราวัดความร้อนของปฏิกิริยาได้โดยตรงจาก Calorimeter (ดังรูปข้างล่าง) แต่บางปฏิกิริยาวัดความร้อนของปฏิกิริยาโดยตรงไม่ได้ เพราะปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลก่อนที่สารจะทำปฏิกิริยากันหมด หรือมี side reaction เกิดขึ้น เช่น ในการสังเคราะห์ acetylene จะมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายอย่างเกิดขึ้น แต่ก็หาความร้อนของปฏิกิริยาได้โดยใช้กฎการรวมค่าความร้อนของปฏิกิริยา หรือ Hess' Law



รูปที่ 9.1 Calorimeter

ตัวอย่างที่ 9.9 เมื่อไฮโดรเจน 1.008 กรัม ทำปฏิกิริยากับคลอรีนใน bomb calorimeter อุณหภูมิสูงขึ้นจาก 25.00°C ถึง 29.24°C calorimeter มี heat capacity 210 cal/°C และภายใน calorimeter มีน้ำ 5.000 กิโลกรัม

- จงคำนวณ
- ปริมาณความร้อนที่คายออกมา
 - การเปลี่ยนแปลงความร้อนของปฏิกิริยา



วิธีทำ ก. ความร้อนของปฏิกิริยาที่คายออกมาถูกน้ำและ calorimeter ดูดกลืนไว้
นั่นคือความร้อนของปฏิกิริยาที่คายออกมา = ความร้อนที่น้ำดูดกลืนไว้ + ความ
ร้อนที่ calorimeter ดูดกลืนไว้

ความร้อนที่น้ำดูดกลืนไว้ คำนวณได้จาก

ความร้อน 1 cal คือ ความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 กรัม มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1° C

∴ น้ำ 5000 กรัม มีอุณหภูมิสูงขึ้น 4.24° C ต้องการความร้อน

$$= \frac{5000\text{g} \times 4.24^\circ\text{C} \times 1 \text{ cal}}{1\text{g} \times 1^\circ\text{C}}$$

$$= 21,200 \text{ cal}$$

heat capacity ของ calorimeter คือ 210 cal/° C และมีอุณหภูมิสูงขึ้น 4.24° C เช่นเดียวกับน้ำ

$$\therefore \text{calorimeter ดูดกลืนความร้อนไว้} = 4.24^\circ\text{C} \times \frac{210 \text{ cal}}{^\circ\text{C}}$$

$$\therefore \text{ความร้อนที่คายออกมาทั้งหมด} = 21,200 + 890 = 22,090 \text{ cal}$$

ข. จะเห็นแล้วว่าปฏิกิริยาของไฮโดรเจน $\frac{1}{2}$ โมล (1.008 กรัม) ทำปฏิกิริยากับ
คลอรีน $\frac{1}{2}$ โมล ให้ความร้อนออก 22,090 cal

$$\therefore \text{ปริมาณความร้อนที่คายออกมาสำหรับไฮโดรเจน 1 โมล} = 2 \times 22,090 \text{ cal}$$

$$= 44,180 \text{ cal}$$

$$\text{หรือ} = 44.2 \text{ kcal}$$



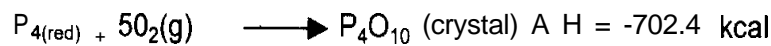
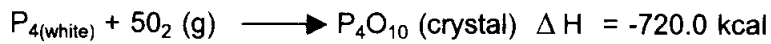
ในการทดลองนี้เราละทิ้งไม่คิดถึงความร้อนจำนวนเล็กน้อยที่ถูกไฮโดรเจนคลอไรด์ที่
เกิดขึ้นในปฏิกิริยา ดูดกลืนไว้

ในการทดลองนี้ (หรือปฏิกิริยาการสันดาปที่เกิดใน bomb calorimeter) ปริมาตร
ของระบบคงที่ตลอดเวลาเพราะภาชนะสำหรับเกิดปฏิกิริยาปิดแน่น แต่ความดันอาจเปลี่ยนแปลงได้
ส่วนการทดลองในห้องปฏิบัติการมักทำกันในสภาวะที่รักษาความดันคงที่โดยถูก
ปล่อยให้ระบบเปิดติดต่อกับบริเวณภายนอก การทดลองเช่นนี้ ปริมาตรอาจเปลี่ยนแปลงได้ และ
การทดลองทั้งสองแบบนี้ให้ผลแตกต่างกันเล็กน้อย ความแตกต่างนั้นมีสาเหตุมาจากพลังงาน
ที่ต้องใช้ไป เพื่อขยายระบบอันเป็นการต้านกับความดันของบรรยากาศส่วนใน calorimeter

แบบปริมาตรคงที่ไม่มี การขยายตัวทำเองนี้ จึงไม่มีการใช้พลังงานความร้อนของปฏิกิริยาไปเพื่อการนี้

ส่วนมากการทดลองมักจะได้ผลว่า ความแตกต่างนี้มีค่าน้อย ถึงอย่างไรก็ตาม สัญลักษณ์ ΔH ก็ใช้แทนผลทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาที่เกิดภายใต้ความดันคงที่ได้ - เช่นเดียวกับผลทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาที่เกิดภายใต้ปริมาตรคงที่ด้วย

สำหรับสถานะทางกายภาพของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ควรทราบคือ เมื่อสารเปลี่ยนสถานะจากผลึกไปเป็นของเหลวหรือจากของเหลวไปเป็นก๊าซความร้อนแฝง (latent heat) จะถูกดูดเข้าไป พลังงานศักย์จะเพิ่มขึ้นเมื่อโมเลกุลเคลื่อนที่ออกจากกัน นอกจากนี้ยังมีความร้อนแฝงที่เกิดจากการเปลี่ยนของผลึกรูปหนึ่งไปเป็นอีกรูปหนึ่งของสารอย่างเดียวกัน เช่น

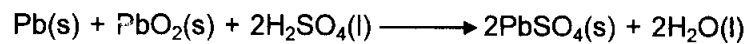


9.2 การเปลี่ยนแปลงพลังงานรูปอื่นที่มีใช้ความร้อน

พลังงานที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่เป็นรูปของพลังงานความร้อน แต่พลังงานอาจจะเกิดในรูปที่แตกต่างจากนี้ได้อีกมากมาย เช่น

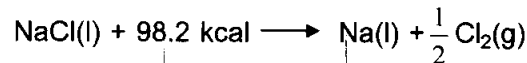
9.2.1 พลังงานไฟฟ้า (Electric Energy)

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นจำนวนมากสามารถให้พลังงานไฟฟ้าออกมาได้ เช่น ปฏิกิริยาในแบตเตอรี่



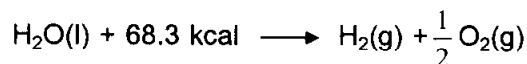
ปฏิกิริยานี้สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าให้ไปใช้สตาร์ทมอเตอร์ของรถยนต์ได้

ในทางตรงข้ามปฏิกิริยาเป็นจำนวนไม่น้อยที่ดูดกลืนพลังงานไฟฟ้าเข้าไป (นับว่าเป็น Endothermic Reaction ด้วย) เช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของโซเดียมคลอไรด์ไปเป็นธาตุโซเดียมกับก๊าซคลอรีน โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าตรงลงไปในเกลือแกงที่กำลังหลอมเหลวอยู่

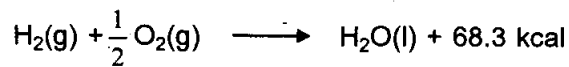


พลังงานไฟฟ้าต้องใช้ต่อเนื่องกันโดยตลอดเพื่อให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้น

หรือปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิสของน้ำ โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำเพื่อให้ น้ำสลายตัวออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซออกซิเจน



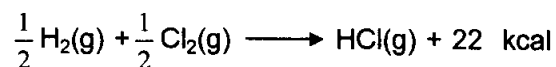
ในปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการดูดกลืนพลังงานไฟฟ้า ในรูปการจุดด้วยประกายไฟฟ้า (spark) เข้าไปในก๊าซผสมของก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซออกซิเจน



พลังงานไฟฟ้าที่ใช้เพื่อให้พลังงานที่ต้องการสำหรับขั้นแรกของปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลของออกซิเจนไปเป็นอะตอมของออกซิเจน

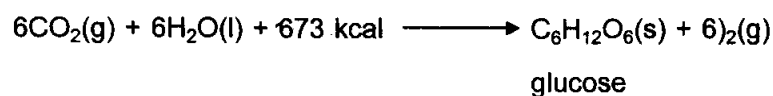
9.2.2 แสง

Photochemistry การเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือปฏิกิริยาเคมีอาจเกิดขึ้นโดยการดูดกลืนแสงเข้าไป เพื่อกระตุ้นให้เริ่มต้นเกิดปฏิกิริยาขึ้น โดยให้พลังงานที่ต้องการเข้าไปเพื่อ breakbond ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Photochemical reaction เช่น ของผสมของก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซคลอรีน เมื่อถูกแสง ultraviolet จึงจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นดังสมการ

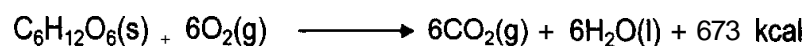


การดูดกลืนแสงในปฏิกิริยานี้ต้องการใช้ในขั้นแรกของปฏิกิริยาเท่านั้น เพื่อให้โมเลกุลของคลอรีนแตกตัวไปเป็นอะตอมของคลอรีน และเมื่อมีจำนวนอะตอมมากแล้วปฏิกิริยาก็จะเริ่มขึ้นต่อจากนั้นก็เอาแหล่งแสงออกได้

ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช (Photosynthesis) ซึ่งเป็น Photochemical reaction ที่แตกต่างออกไปอีกชนิดหนึ่ง คือปฏิกิริยาต้องการพลังงานแสงเปลี่ยนไปเป็นพลังงานเคมี แสงจะถูกดูดกลืนโดย chlorophyll (ซึ่งเป็น endothermic reaction ด้วย) และผลรวมทั้งหมดเขียนแทนได้ดังสมการ



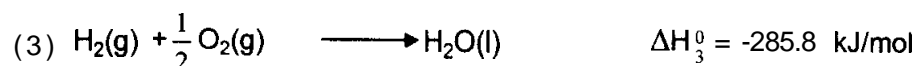
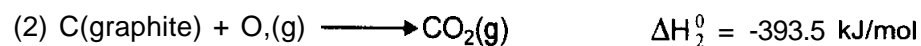
คาร์โบไฮเดรตเป็นแหล่งของเชื้อเพลิงและอาหาร เมื่อคาร์โบไฮเดรตถูกเผาผลาญในร่างกาย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะกลับกันกับปฏิกิริยาข้างบนเป็น



แบบฝึกหัด

1. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา : $3\text{C}(\text{graphite}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$

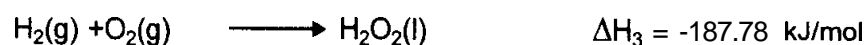
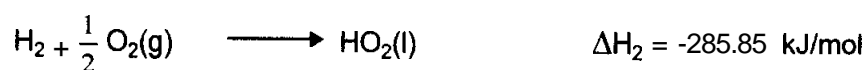
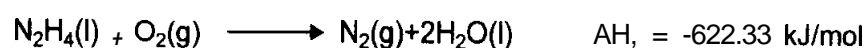
กำหนดให้



(ตอบ $\Delta H = -103.6 \text{ kJ}$)

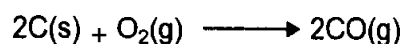
2. $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $\Delta H = ?$

จากข้อมูล :

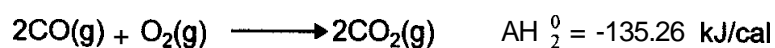
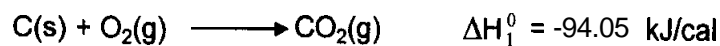


(ตอบ $\Delta H = -818.47 \text{ kJ}$)

3. จงหา heat of formation ของ CO :



โดยกำหนด :



(ตอบ $\Delta H_f^0 = -26.42 \text{ kcal/mol}$)

4. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา : $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{ZnO}(\text{s})$

(ตอบ $\Delta H = -65.8 \text{ kcal}$)

5. จงหาความร้อนของปฏิกิริยา : $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(ตอบ $\Delta H = 47.0 \text{ kcal}$)