

เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics)

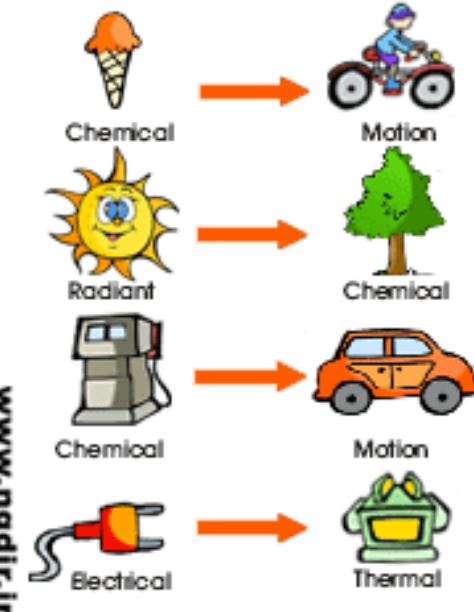
➤ Thermodynamics คือ อะไร ?

คือ วิทยาศาสตร์ที่ว่าด้วยเรื่องของพลังงาน (ความร้อน) และกฎต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง กับการเปลี่ยนรูปพลังงาน (energy)

➤ Energy มีหลายรูปแบบ เช่น

- Kinetic energy
- Radiant energy
- Thermal energy
- Chemical energy
- Potential energy

Energy Transformations



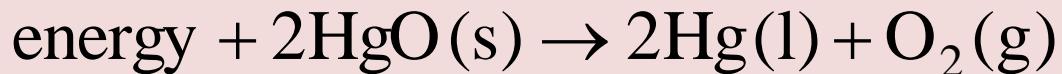
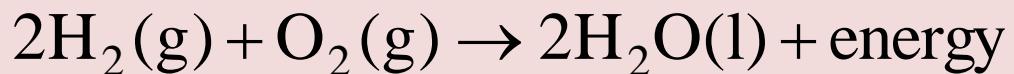
ทำไมต้องศึกษา Thermodynamics?

เพราะ เทอร์โมไดนามิกส์สามารถให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับความเสถียรของสาร นำไปใช้ในปฏิกริยาเคมีเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

ข้อมูลทาง thermodynamics จะสามารถทำนายทิศทางการเกิดปฏิกริยาเคมีภายใต้ สภาวะหนึ่งได้ แต่ทำนายอัตราการเกิดปฏิกริยาไม่ได้

Thermochemistry

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงความร้อน(heat) ในปฏิกริยาเคมี

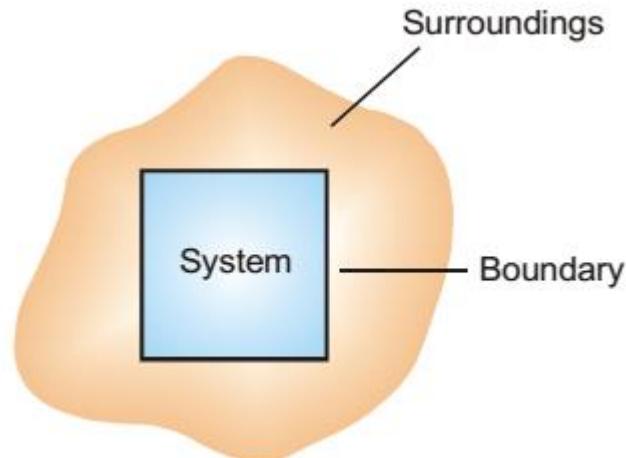


Exo- comes from the Greek word meaning "outside"; endo- means "within."



On heating, HgO decomposes to give Hg and O₂.

1. เทอมต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์



สิ่งแวดล้อม (surroundings)

คือส่วนที่เหลือในจักรวาลที่อยู่นอกเขตของระบบ

ระบบ (system) คือส่วนของจักรวาลที่เราสนใจศึกษา

การจำแนกระบบ

แบ่งตามความสามารถในการแลกเปลี่ยนสารและพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

ระบบเปิด (open system)

ระบบปิด (closed system)

ระบบอิสระ (isolated system)

ระบบเปิด (open system)

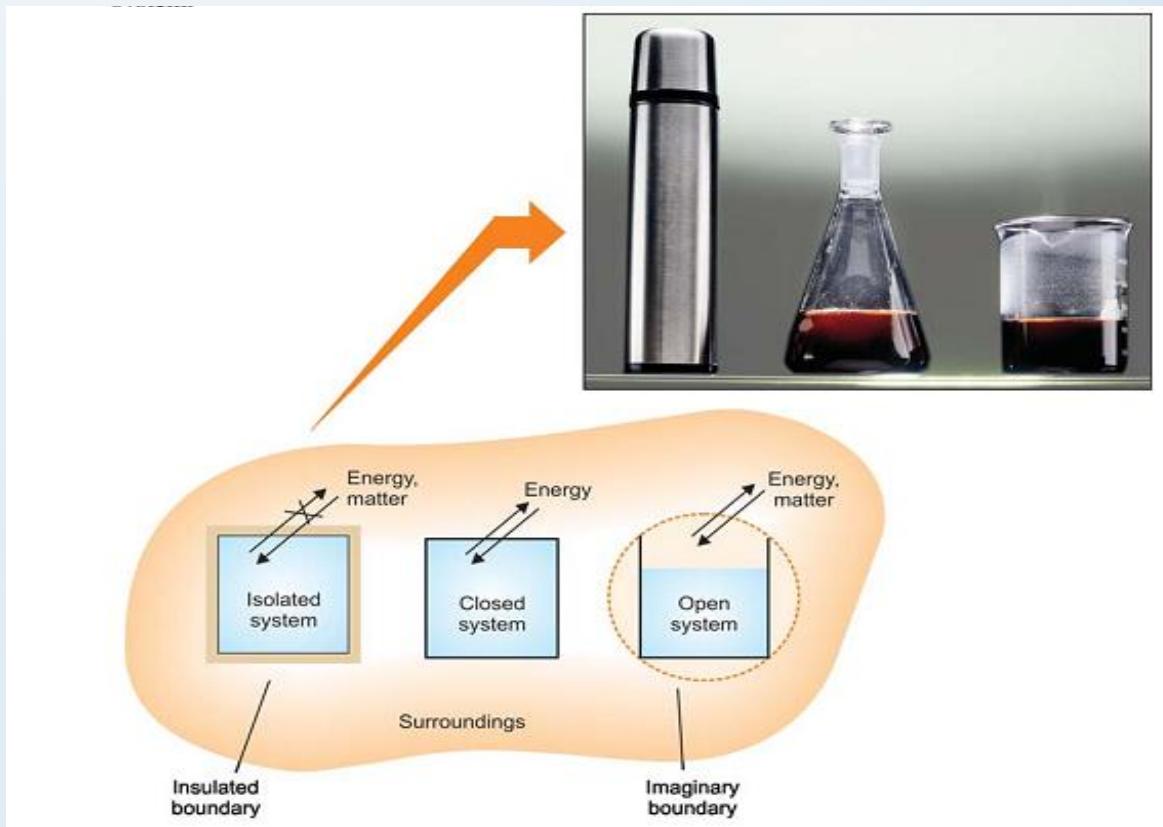
คือระบบที่มีการแลกเปลี่ยน มวล (mass) และพลังงาน (energy) กับสิ่งแวดล้อม

ระบบปิด (closed system)

คือระบบที่มีการแลกเปลี่ยนพลังงาน แต่ไม่แลกเปลี่ยนมวลกับสิ่งแวดล้อม

ระบบอิสระ (isolated system)

คือระบบไม่มีการแลกเปลี่ยนมวลและพลังงานกับสิ่งแวดล้อม



สมบัติของระบบ (properties of system)

- สิ่งที่ใช้อธิบายสมบัติของระบบ
- การกำหนดสภาพของระบบ

สมบัติของระบบ แบ่งเป็น 2 แบบคือ

1. **สมบัติเอกซ์เทนสิฟ (extensive property)** : สมบัติที่ขึ้นอยู่กับขนาดหรือปริมาณของระบบ เช่น มวล ปริมาตร โมล
2. **สมบัติอินเทนสิฟ (intensive property)** : สมบัติที่ไม่ขึ้นกับขนาดหรือปริมาณของระบบ เช่น ความดัน อุณหภูมิ ความหนาแน่น ความเข้มข้น

ฟังก์ชันสภาวะ (state function)

คือ สมบัติต่าง ๆ ที่ใช้บอกสภาวะของระบบ

มีลักษณะพิเศษดังนี้



- ✿ การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสภาวะขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายของระบบเท่านั้น
- ✿ เมื่อกำหนดค่าของฟังก์ชันสภาวะอย่างน้อย 2 ฟังก์ชัน ฟังก์ชันสภาวะอื่น ๆ ของระบบจะถูกกำหนดค่าไปด้วยโดยอัตโนมัติ

$$PV = nRT \text{ (ideal gas)}$$

n, P และ T เป็นตัวแปรที่จำเป็นต้องใช้บอกสภาวะของระบบ

เรียก **Independent state variables**

V เป็นตัวแปร ที่ขึ้นกับ n, P และ T

เรียก **Dependent state variable**

โดยทั่วไป สมบัติอินเทนสิฟ เป็นฟังก์ชันสภาวะ

งาน (Work, w) เกิดขึ้นเมื่อมีแรงกระทำต่อวัตถุหรือระบบจนเกิดการเคลื่อนที่หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงในแนวแรง

Thermodynamics สนใจงานที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบ
เนื่องจากความดันภายนอกเรียกว่า PV-work

ความร้อน (heat, q) คือพลังงานที่ถูกถ่ายเทระหว่างวัตถุ 2 ชนิดที่มีอุณหภูมิต่างกันมา
แตะกัน หน่วย J, kJ, calorie

พลังงานภายใน (internal energy) พลังงานในสาร อยู่ในรูป

พลังงานศักย์ (Potential Energy, PE)

และพลังงานจลน์ (Kinetic Energy, KE)

แทนด้วย U (หรือแทนด้วย E) หากค่าโดยตรงไม่ได้ หาได้เฉพาะการเปลี่ยนแปลง (ΔU)

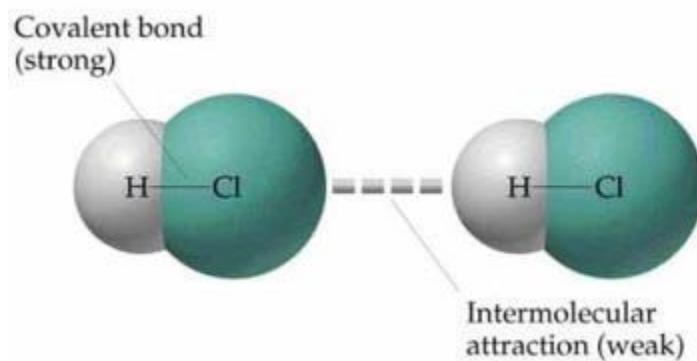
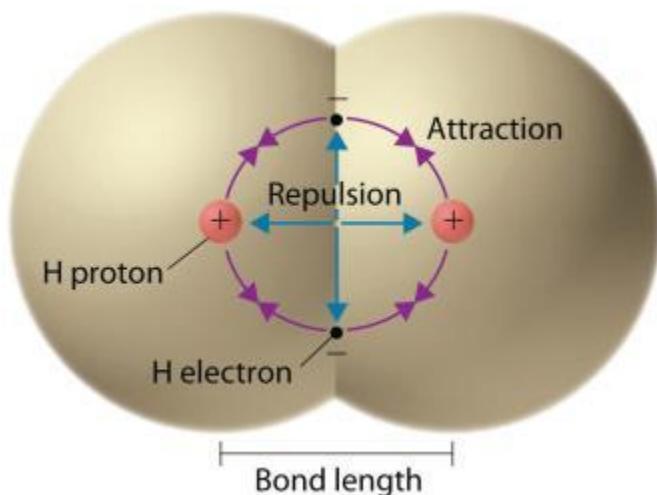
จากการทดลอง

พลังงานศักย์ : พลังงานที่ได้จากแรงดึงดูด และ แรงผลัก ของอนุภาคที่ประกอบเป็นโมเลกุล และแรงกระทำระหว่างโมเลกุล

แรงดึงดูดระหว่าง \bar{e} กับ nucleus

แรงระหว่างโมเลกุล เช่น H-bond, Van der Waals

แรงผลักระหว่าง nucleus กับ nucleus, p กับ p

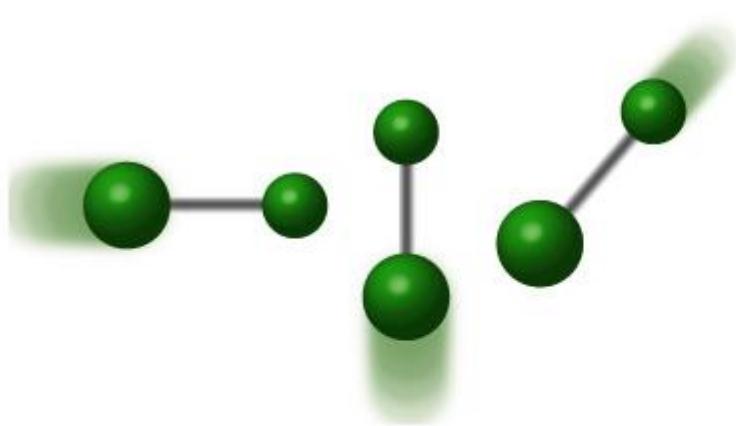


พลังงานจนน์ : พลังงานที่มีอยู่ในวัตถุที่กำลังเคลื่อนที่

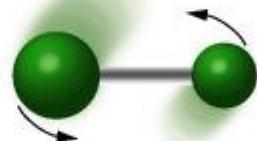
 **Translation**

 **Rotation**

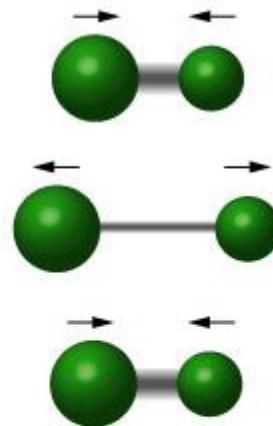
 **Vibration**



(a) Translational motion



(b) Rotational motion



(c) Vibrational motion



(d) Intramolecular forces



(e) Intermolecular forces

Work, w

PV-work เกี่ยวข้องกับการขยายตัวและการหดตัวของแก๊ส

แรงที่ต้านการขยายตัวของแก๊ส
งานที่เกิดขึ้น

Ad : ปริมาตรที่แตกต่างระหว่างสภาวะเริ่มต้นและสุดท้าย

งาน (w)

$$\text{force} = P_{\text{ext}} A$$

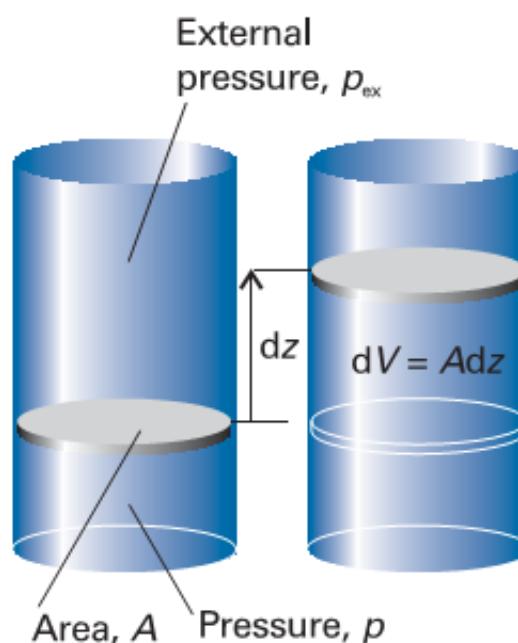
$$\text{work} = \text{force} \times \text{distance}$$

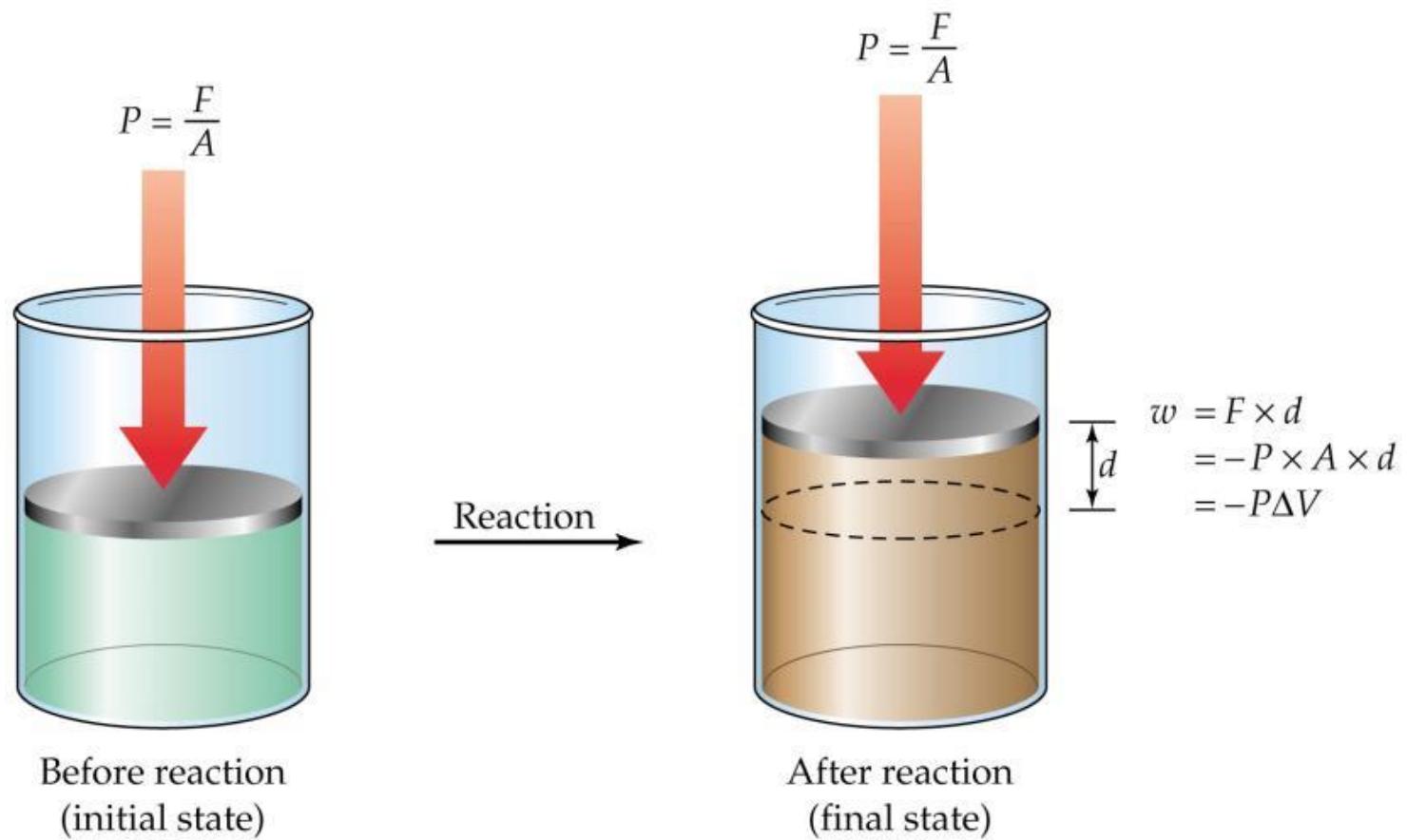
$$= P_{\text{ext}} A d$$

$$= V_2 - V_1$$

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

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





สรุป

ถ้า $\Delta V > 0$ ระบบกระทำงานต่อสิ่งแวดล้อม และ $W < 0$

ถ้า $\Delta V < 0$ สิ่งแวดล้อมกระทำงานต่อระบบ และ $W > 0$

$W > 0$ สิ่งแวดล้อมกระทำงานต่อระบบ ทำให้ระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น

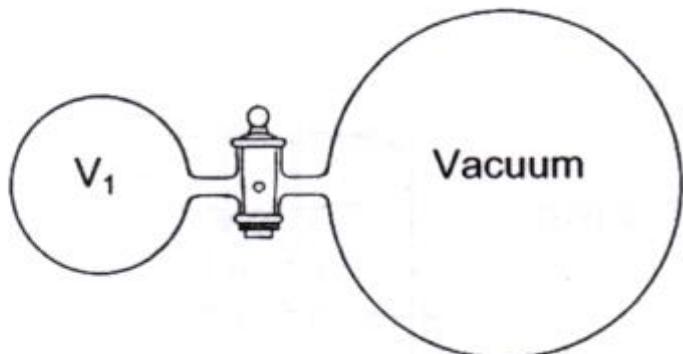
$W < 0$ ระบบกระทำงานต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้พลังงานของระบบลดลง

งานเกิดขึ้นได้ทั้งหมด 3 เส้นทางด้วยกัน ดีอ

1. งานที่เกิดจากการขยายตัวของแก๊สเข้าสู่สุญญาการ (เป็นกระบวนการการผันกลับไม่ได้)
2. งานที่เกิดจากการขยายตัวของแก๊สต้านกับความดันภายนอกที่เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว(เป็นกระบวนการการผันกลับไม่ได้)
3. งานที่เกิดจากการขยายตัวของแก๊สต้านกับความดันภายนอกที่เปลี่ยนแปลงทีละน้อย(เป็นกระบวนการการผันกลับได้)

1. งานของการขยายตัวเข้าไปในสุญญาภิเษก

$$V_1 = 0.4 \text{ L} \quad V = 1.2 \text{ L}$$



การขยายตัวของแก๊สเข้าสู่สุญญาภิเษก
เริ่มดัน แก๊สทั้งหมดบรรจุอยู่ในระเบียงทาง
ด้านซ้าย (V_1) เมื่อเปิดก๊อกที่ต่อเชื่อม แก๊สจะ^{หัวใจ}
เกิดการขยายตัวกระจายอยู่ในภาชนะทั้งสอง

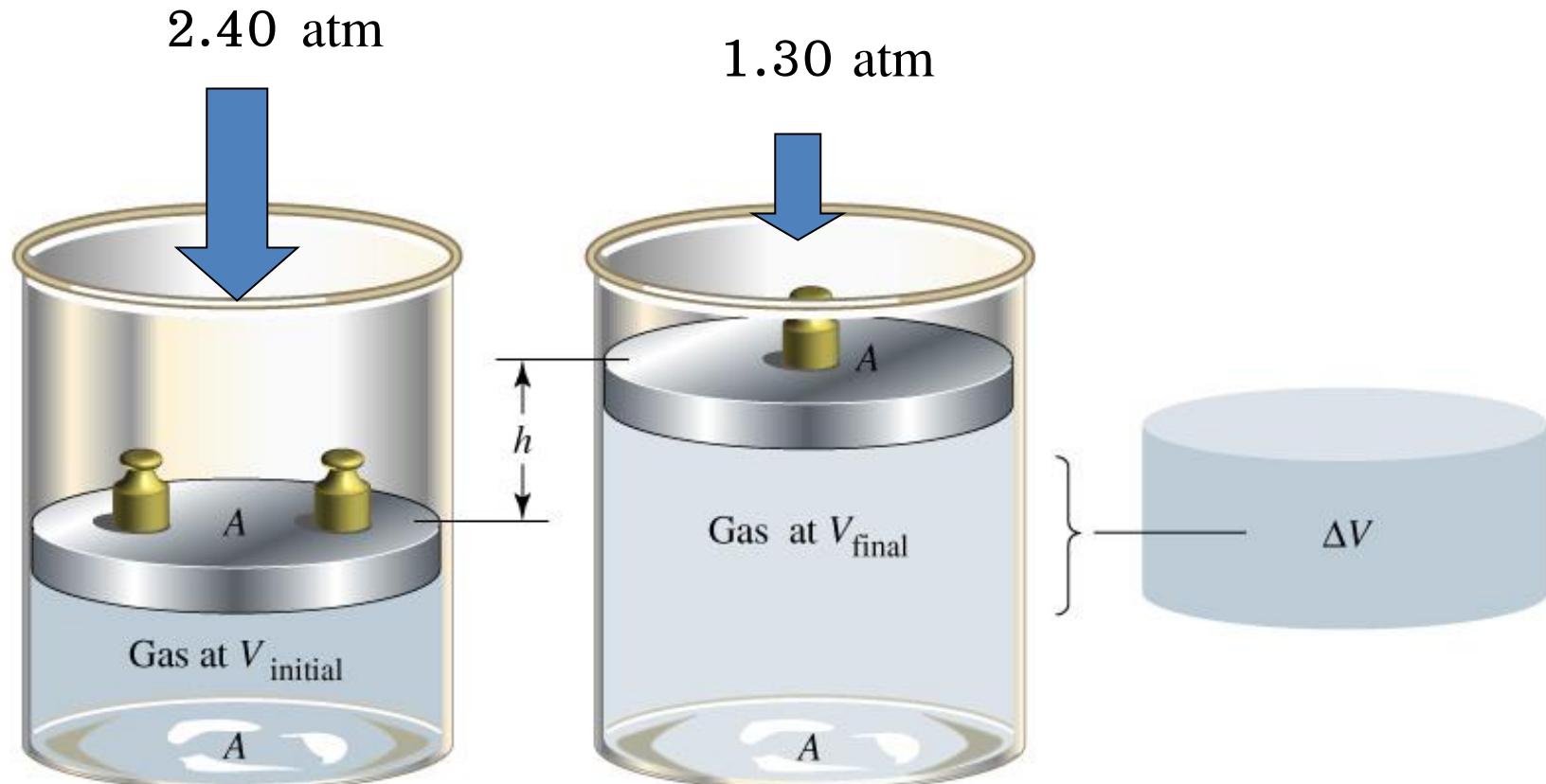
แก๊สอุดมคติ
ที่ความดัน 6 atm
 $T = 25^\circ\text{C}$

$$V_{\text{สุดท้าย}} = V_{\text{รวมระหว่างกระเบียงทั้งสอง}} = 1.6 \text{ L}$$

เนื่องจากแก๊สขยายตัวเข้าสู่สุญญาภิเษก จึงไม่มีแรงต้านจากการ
ขยายตัว

$$P_{\text{ext}} = 0, w = 0$$

2. งานที่เกิดจากการขยายตัวของแก๊สต้านกับความดันภายนอกที่เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว(เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้)



แก๊สไฮเดรน 0.100 mol ที่ 298 K ปริมาตรเริ่มต้น V_{initial} ที่ความดัน 2.40 atm เมื่อลดความดันลงเป็น 1.30 atm แก๊สเกิดการขยายตัวมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น V_{final} ที่อุณหภูมิคงที่

$$\text{จาก } PV = nRT$$

$$V_{\text{initial}} = nRT/P$$

$$= (0.100 \text{ mol})(0.0821 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})(298 \text{ K})/(2.40 \text{ atm}) \\ = 1.02 \text{ L}$$

$$\text{ในทำนองเดียวกัน } V_{\text{final}} = (0.100 \text{ mol})(0.0821 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})(298 \text{ K})/(1.30 \text{ atm})$$

$$= 1.88 \text{ L}$$

1 L.atm = 101.325 J

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

$$= -(1.30 \text{ atm})(1.88 - 1.02 \text{ L})(101.325 \text{ J}/1 \text{ L.atm}) \\ = -1.1 \times 10^2 \text{ J}$$

Ideal gas ในลูกสูบปริมาตร 0.4 L, ความดัน 6 atm เกิดการขยายตัวที่ อุณหภูมิ 25 °C ต้านความดันภายนอก 1.5 atm จงหางานในการขยายตัว

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{6 \text{ atm} \times 0.4 \text{ L}}{1.5 \text{ atm}}$$
$$= 1.6 \text{ L}$$

$$W = -P_{\text{ext}} (V_{\text{final}} - V_{\text{initial}})$$

$$= - (1.5 \text{ atm})(1.6 - 0.4) \text{ L}$$

$$= - (1.80 \text{ L atm}) \left(\frac{101.325 \text{ J}}{\text{L atm}} \right)$$

$$= -182 \text{ J}$$

3. งานที่เกิดจากการขยายตัวของแก๊สต้านกับความดันภายนอกที่เปลี่ยนแปลงที่ละน้อย(เป็นกระบวนการผันกลับได้)

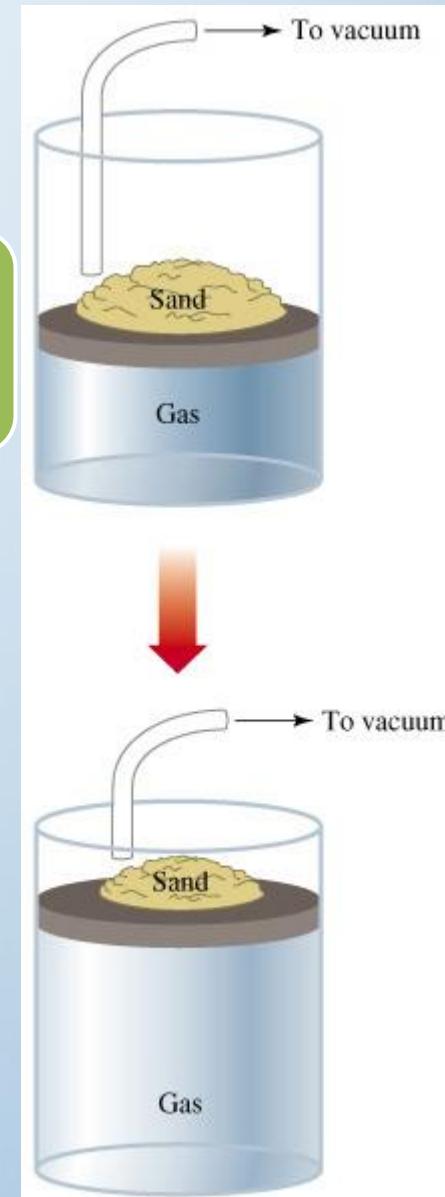
เกี่ยวข้องกับสภาวะสมดุล

“A reversible process is one that can be reversed by an infinitesimal change in the value of an appropriate variable”

การเปลี่ยนแปลง P_{ext} จะน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับ Irreversible process

$$P = P_{ext} - dP \quad \text{expansion}$$

$$P = P_{ext} + dP \quad \text{compression}$$



ระหว่างกระบวนการ reversible expansion ของแก๊ส

$P_{ext} = P_{gas}$ ทุก ๆ infinitesimal step

และถ้าเป็น ideal gas:

$$P_{ext} = P_{gas} = \frac{nRT}{V}$$

ในแต่ละขั้น ปริมาตรเปลี่ยนแปลงน้อยมาก



งานที่กระทำต่อแก๊สในระหว่างขั้นตอนเล็ก ๆ $= P_{ext}dV$

$$-P_{ext}dV = \frac{-(nRT)dV}{V}$$

งานที่กระทำต่อแก๊สสำหรับการแปลงทั้งหมดจากสภาพ 1 ไปยังสภาพ 2 คือ

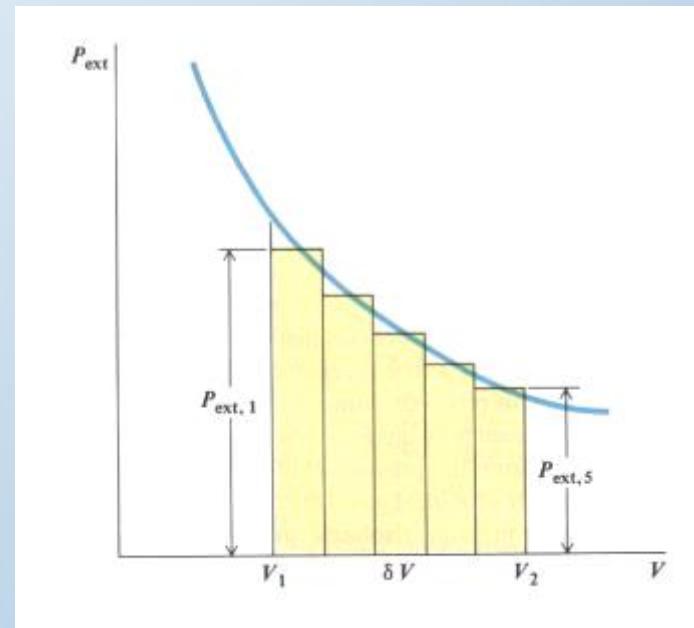
$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

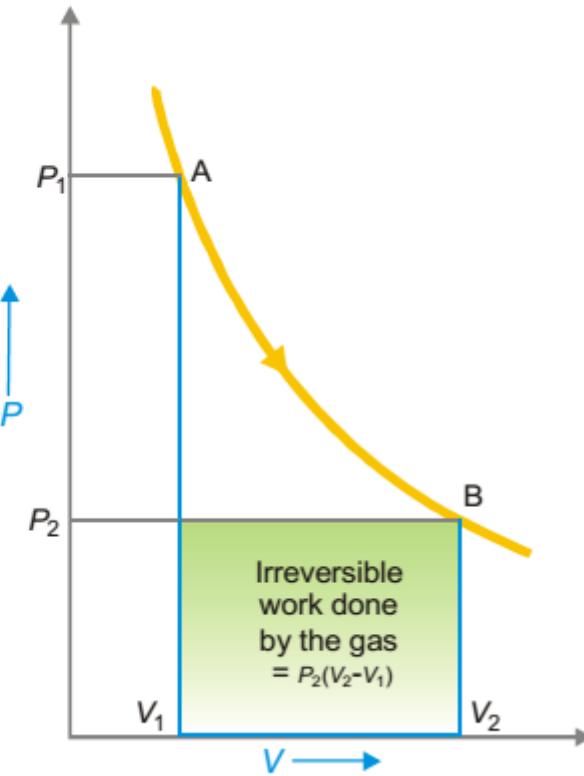
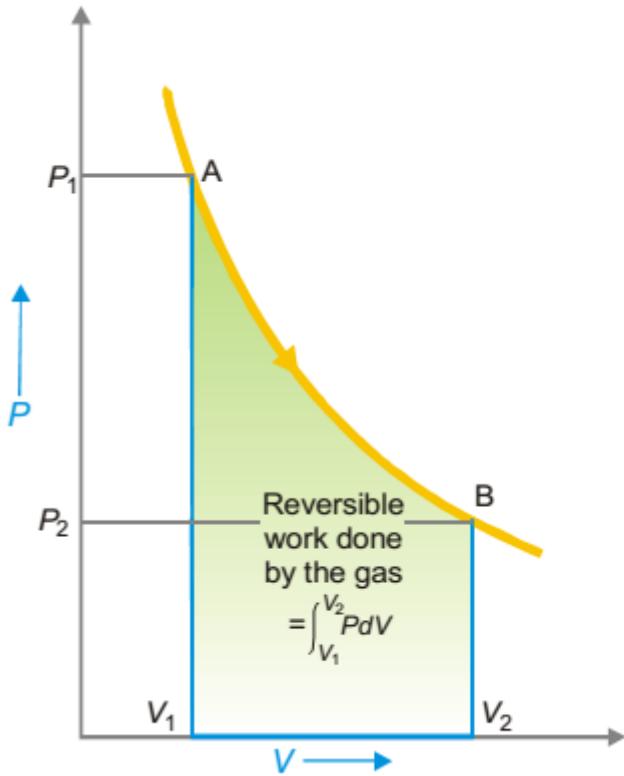
$$= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (\text{T คงที่})$$

$$= -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \left(\int \frac{dV}{V} = \ln V\right)$$

งานใน reversible process เป็นงานที่มีค่าสูงสุด W_{\max}

$$-W_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$





งานที่กระทำโดย reversible expansion มีค่ามากกว่างานที่กระทำโดย irreversible expansion
ในสภาวะเดียวกัน

Reversible process จึงมีความสำคัญที่ใช้เป็นตัวบ่งชี้งานสูงสุดที่ได้รับจากสภาวะ
เฉพาะหนึ่ง ๆ แต่ใช้เวลานานกว่า

จงคำนวณงานจากการขยายตัวของ ideal gas 1 มोล ที่ $P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm}$
กำหนดให้ $V_1 = 1.00 \text{ L}$, $V_2 = 4.00 \text{ L}$ ที่ $T = 298 \text{ K}$

ก. ความดันภายนอก P_{ext} คงที่ 1 atm (irreversible process)

$$\begin{aligned} w &= -P_{\text{ext}} \Delta V \\ &= -(1 \text{ atm})(4 - 1 \text{ L}) = -3 \text{ atm.L} \times 101.3 \text{ J} = -303.9 \text{ J} \end{aligned}$$

ข. การขยายตัวแบบ reversible process

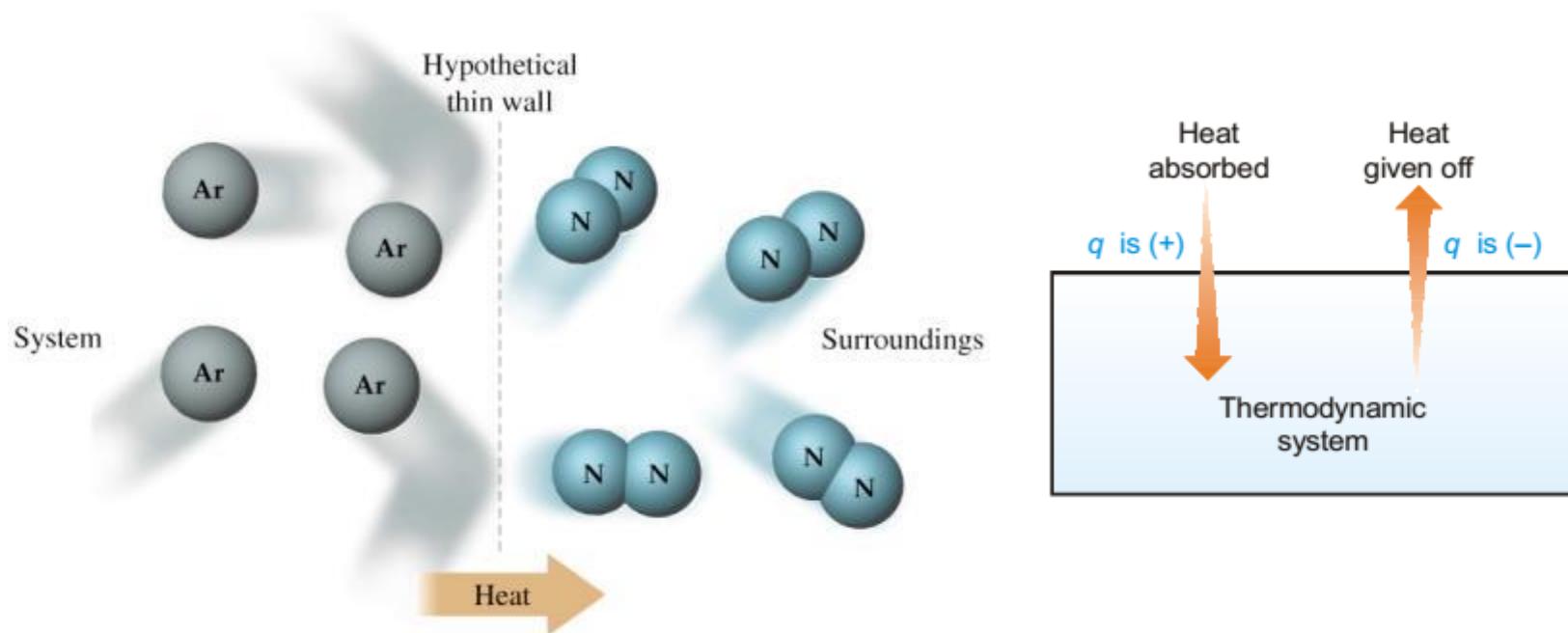
$$-W_{\text{rev}} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$w = -(1)(8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln \frac{4}{1} = -3434 \text{ J}$$

Reversible work > Irreversible work

Heat, q ความร้อน คือการถ่ายเทพลังงานระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม

ความร้อนไม่ใช่สสาร ไม่ใช่สมบัติระบบและไม่เป็น state function



ถ้า $q > 0$ ความร้อนถูกถ่ายเทจากสิ่งแวดล้อมไปยังระบบและพลังงานของระบบเพิ่มขึ้น
ถ้า $q < 0$ ความร้อนถูกถ่ายเทจากระบบไปสู่สิ่งแวดล้อมและพลังงานของระบบลดลง

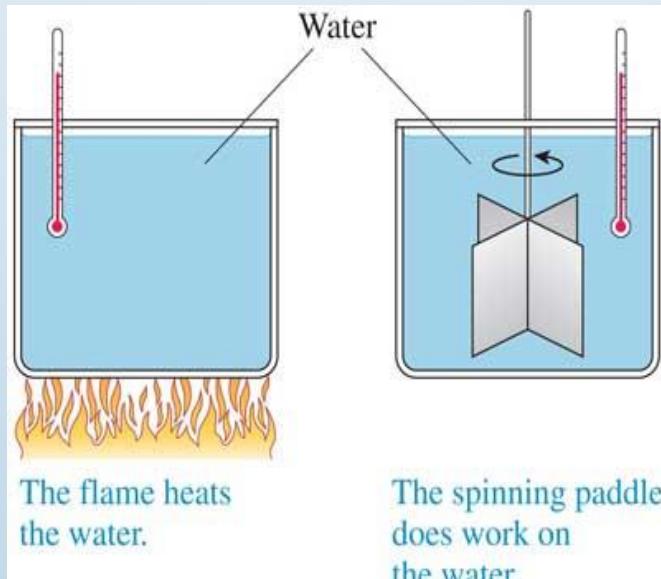
สรุปค่า q และ w จากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงตามวิถีต่าง ๆ ในการขยายตัวของแก๊สอุดมคติ 0.327 mol จากปริมาตร $V_1 = 1.00 \text{ L}$ เป็น $V_2 = 4.00 \text{ L}$ ที่อุณหภูมิคงที่ 25°C ($q = -w$)

ขยายตัวเข้าสู่สภาวะปกติ	ขยายตัวต้านกับความดันภายนอกที่คงที่	ขยายตัวแบบผันกลับ
$P_{\text{ext}} = 0$	$P_{\text{ext}} = 2.00 \text{ atm}$	$P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V}$
$w = 0$	$w = -0.608 \text{ kJ}$	$w_{\text{rev}} = -1.12 \text{ kJ}$
$q = 0$	$q = +0.608 \text{ kJ}$	$q_{\text{rev}} = +1.12 \text{ kJ}$

2. กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์

กฏอนุรักษ์พลังงาน (the law of conservation of energy)

พลังงานสามารถเกิดการถ่ายโอนจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งได้และเกิดการเปลี่ยนรูปได้ แต่ไม่สามารถถูกสร้างขึ้นใหม่หรือถูกทำลายได้



ทำให้น้ำมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น
จาก $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 21^{\circ}\text{C}$ ทำได้ 2 วิธี

ให้ความร้อน

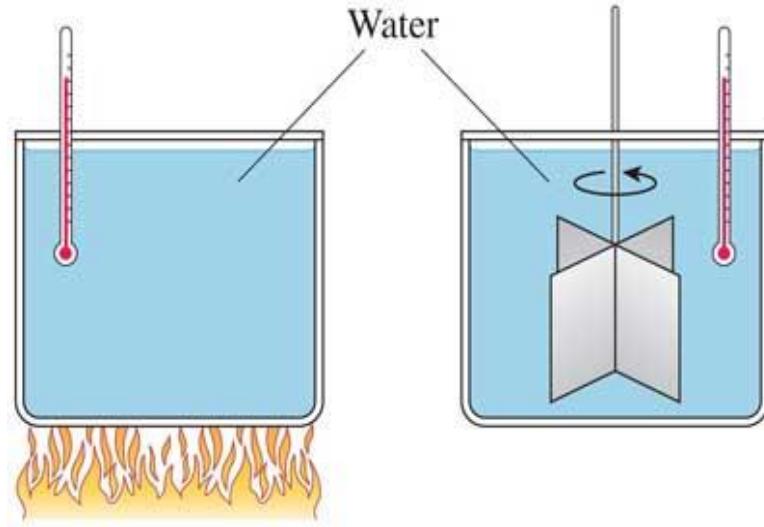
การ做工

ที่สภาวะเริ่มต้น น้ำมี $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$

ที่สภาวะสุดท้าย น้ำมี $T = 21^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$

วิธี a

$$q_a > 0 \text{ และ } w_a = 0$$



วิธี b:

$$q_b = 0 \text{ และ } w_b = q_a$$

จะได้ว่าในขณะที่ $q_a \neq q_b$ และ $w_a \neq w_b$

$$\text{แต่ } q_a + w_a = q_b + w_b = q_a$$

ข้อสรุป

- ความร้อนและงานไม่ใช่ฟังก์ชันสภาวะ
- ค่า $q + w$ คงที่ และเป็นค่าที่ทำให้ฟังก์ชันสภาวะเปลี่ยนแปลง

$$\Delta U = q + w$$

$q + w > 0, \Delta U > 0$ พลังงานถูกเคลื่อนย้ายจากสิ่งแวดล้อมไปสู่ระบบ

$q + w < 0, \Delta U < 0$ พลังงานถูกเคลื่อนย้ายจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม

U : state function

ระบบได้รับความร้อน 1500 J และทำงาน 2200 J จงหาการเปลี่ยนแปลง internal energy

$$\Delta U = q + W$$

$$\Delta U = 1500 + -2200$$

$$\Delta U = -700 \text{ J}$$

internal energy ลดลง 700 J

พลังงานและเอนทาลปี

ถ้าต้องการทราบปริมาณความร้อนที่ดูดเข้าไปหรือคายออกมานิขณะเกิดปฏิกิริยา เราต้องทราบเงื่อนไขของปฏิกิริยา เนื่องจากความร้อนขึ้นกับวิถี(path way) การเกิดปฏิกิริยา วิถีที่มักนำมาพิจารณาในกระบวนการต่าง ๆ คือ

1. วิถีที่ปริมาตรคงที่
2. วิถีที่ความดันคงที่

1. วิถีที่ปริมาตรคงที่ (Constant-Volume processes)

เมื่อ V คงที่ ไม่ทำให้เกิดงานของการขยายตัวหรือหดตัว

กฎข้อที่ 1 เขียนได้เป็น $\Delta U = q_v$

ค่า ΔU สามารถหาได้จากการทดลองโดยการวัดความร้อนที่คายออกมารึอถูกดูดในขบวนการที่เกิดโดยปริมาตรคงที่

ถ้าเป็นระบบดูดความร้อน (endothermic); $q_v > 0$

ถ้าเป็นระบบคายความร้อน (exothermic); $q_v < 0$

2. วิถีที่ความดันคงที่ (Constant Pressure Process (isobaric))

เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่เปิดต่อความดันบรรยากาศที่คงที่ จะมีการถ่ายเทความร้อนหรืองานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

สำหรับ isobaric process $P_{\text{final}} = P_{\text{initial}} = P_{\text{external}} = P$

งานเนื่องจากการขยายตัวของแก๊ส จากกฎข้อที่ 1

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

$$q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

ซึ่งสมบัติทั้งหมดนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเทอมใหม่

Enthalpy, H

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

การเปลี่ยนแปลงของระบบจาก สภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 การเปลี่ยนแปลง enthalpy;

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

จะเท่ากับการถ่ายเทความร้อนที่ความดันคงที่

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_1 - H_2 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)\end{aligned}$$

$$\Delta H = q_p \quad (\text{คือความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบในขบวนการทั่วไป})$$

ΔH เป็น + endothermic process

ΔH เป็น - exothermic process

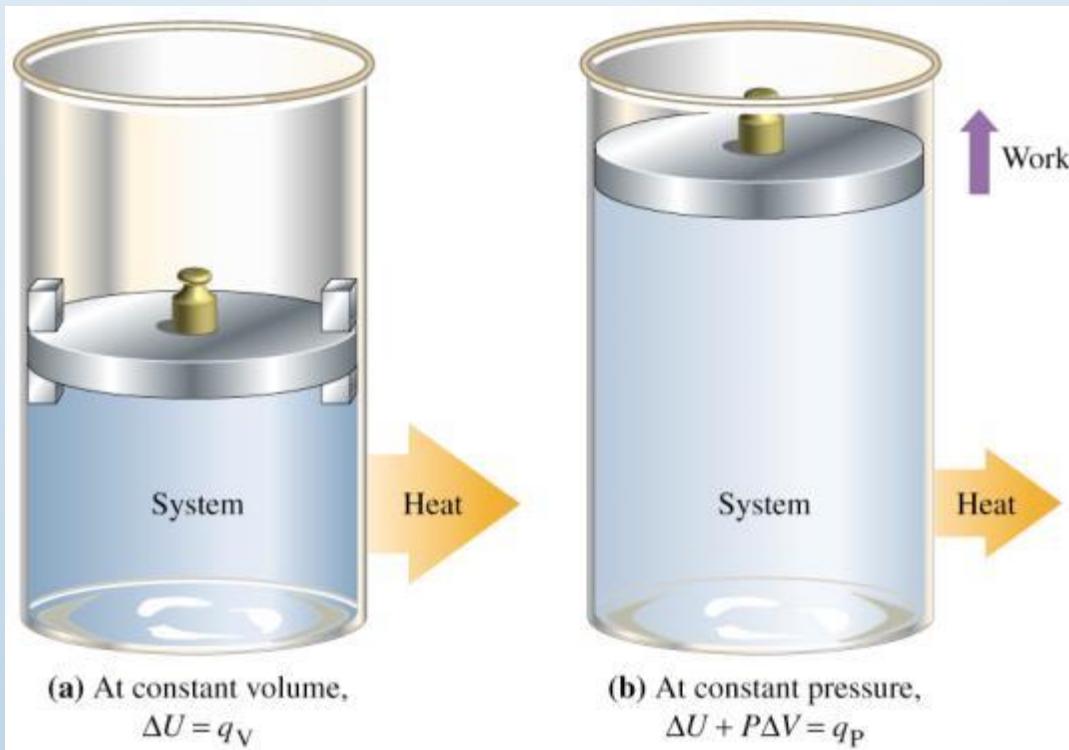
ความสัมพันธ์ระหว่าง constant pressure & constant volume process

U และ H ของระบบมีความสัมพันธ์กันอย่างใกล้ชิด

เมื่อระบบได้รับความร้อนที่ความดันคงที่ ระบบจะขยายตัว

ในการขยายตัวนี้ \Rightarrow ระบบได้ทำงานต่อสิ่งแวดล้อม

\Rightarrow บางส่วนนำไปใช้ในการเพิ่มพลังงานภายในและถ่ายเทไปสู่สิ่งแวดล้อม



$$\Delta H - \Delta U$$

จะขึ้นอยู่กับปริมาณของงาน
ที่ระบบใช้ในการขยายตัว

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

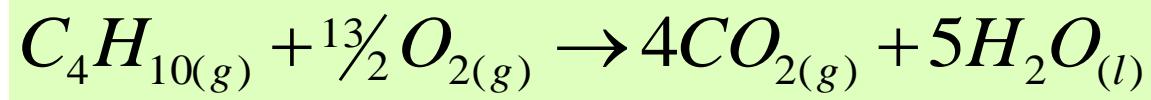
* สำหรับของแข็งและของเหลวที่ปริมาตรเปลี่ยนแปลงได้น้อย $\Delta H \approx \Delta U$

ในทางตรงกันข้าม ระบบที่เกี่ยวข้องกับแก๊ส ความแตกต่างระหว่าง ΔH และ ΔU จะมีค่ามาก

ใช้ ideal gas law ในการพิจารณา $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$
 $= \Delta U + RT\Delta n$ (constant T)

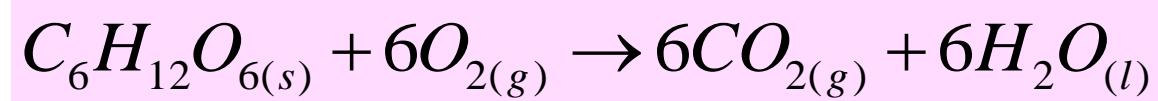
$$\Delta H - \Delta U = RT\Delta n$$

จงหาผลต่างของ $\Delta H - \Delta U$ สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับแก๊ส ที่ $25^\circ C$ ต่อไปนี้



ค่าของ Δn คือ $4 - (13/2) - 1 = -7/2$

$$\begin{aligned}\Delta H - \Delta U &= -(\gamma/2)RT = -(3.5)(8.314)(298.15) \\ &= -8.68 \times 10^3 J = -8.68 kJ\end{aligned}$$



ค่าของ Δn คือ $6 - 6 = 0$

$$\therefore \Delta H \approx \Delta U; \Delta H - \Delta U = 0$$

3. อุณหเคมี (Thermochemistry)

Thermochemistry : สาขาวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับความร้อนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (heat of reaction)

heat of reaction ในกระบวนการต่าง ๆ

ที่ อุณหภูมิคงที่ $q = -w$

ที่ ปริมาตรคงที่ $q_v = \Delta U$

ที่ ความดันคงที่ $q_p = \Delta H$

ปฏิกิริยาส่วนมากจะทำที่ความดันคงที่ $\rightarrow q_p = \Delta H$

Thermochemistry ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเอนthalpie ΔH

สมการเทอร์โมเคมี (Thermochemical equation) คือสมการเคมีที่ดูแล้วและมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนthalpie กำกับไว้

โดยทั่วไปจะรายงานที่อุณหภูมิ 298K และความดัน 1 atm = ΔH_{298}^0

สภาพมาตรฐาน (standard state)

การเปลี่ยนแปลง enthalpy (ΔH) ในปฏิกิริยานั่น ๆ ขึ้นกับสภาพต่าง ๆ ดังนั้นในการกำหนดค่าการเปลี่ยนแปลง ต้องระบุสิ่งต่อไปนี้

-  สถานะ reactant และ product : g, l, s, aq
-  ความดันของแก๊ส
-  ความเข้มข้นของสารละลาย
-  อุณหภูมิ

เพื่อความสะดวกในการเปรียบเทียบ

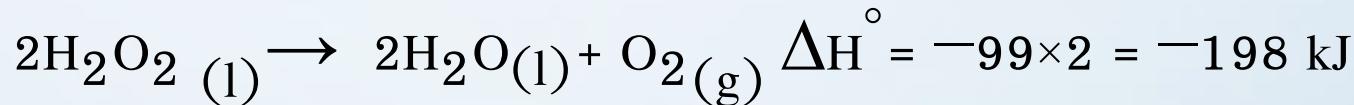
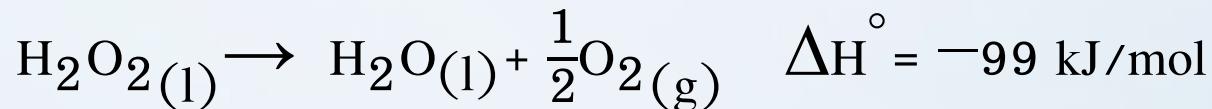
จึงกำหนดสภาพมาตรฐาน (standard state) $P = 1 \text{ atm}$, ใช้ T เท่าไรก็ได้ แต่นิยมใช้ 25°C (298.2 K), ความเข้มข้น 1 M หรือ 1 m ใช้สัญลักษณ์ ($^\circ$) แทน สภาพมาตรฐาน เช่น ΔH°

$$\Delta H^\circ : T = 25^\circ\text{C}, 298 \text{ K}$$

$$\Delta H^\circ (373\text{K}) : T = 373 \text{ K}$$

กฎของอุณหเคมี (Law of Thermochemistry)

1. Heat of reaction จะขึ้นกับปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยา



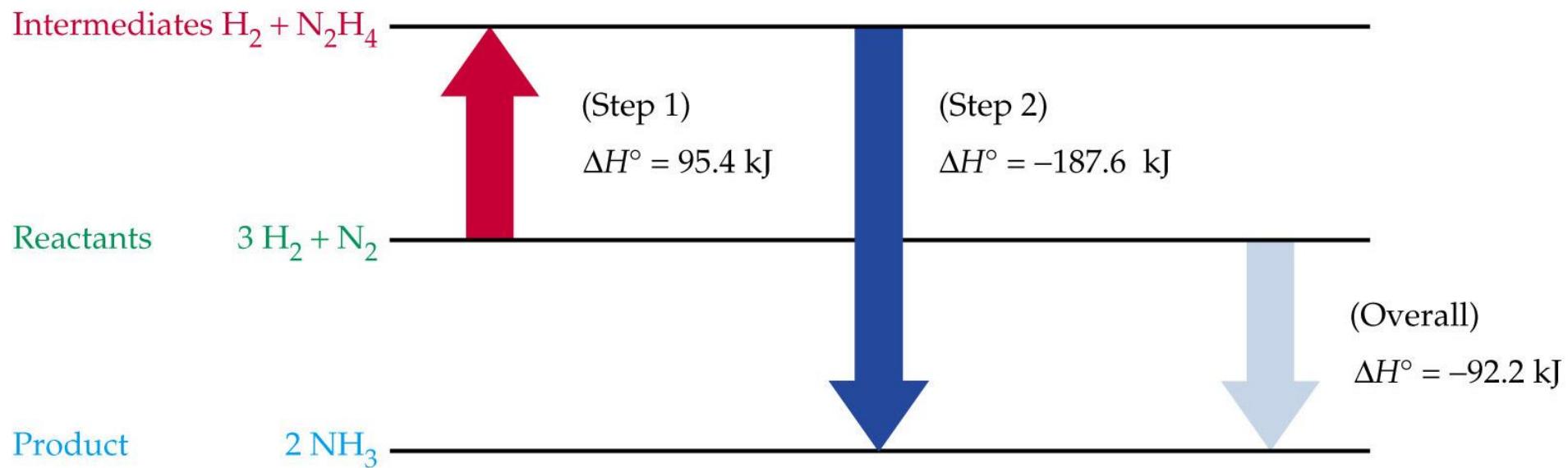
2. Heat of reaction ในปฏิกิริยาข้อนกลับจะมีค่าเท่ากัน แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม



3. Heat of reaction เป็นไปตาม Hess's Law

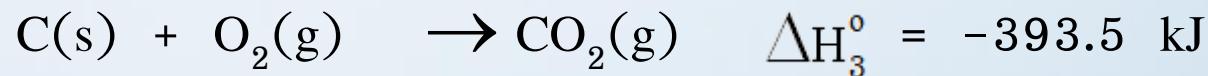
Hess's Law

“การเปลี่ยนแปลง enthalpy (ΔH) ของปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่เสมอ ไม่ว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นตอนเดียวหรือหลายขั้นตอน”

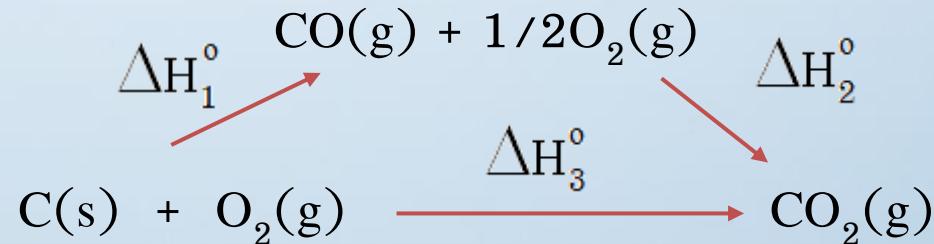


นั่นคือ H เป็น state function (ไม่ขึ้นกับเส้นทาง)

คำนวณ ΔH ของสมการที่ต้องการ จากผลรวมของ ΔH ของสมการที่รวมกัน



$$\Delta H_3^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ}$$



ตัวอย่าง

$\text{Ca(s)} + 2\text{C(s)} \rightarrow \text{CaC}_2\text{(s)}$	$\Delta H_1^\circ = -62.8 \text{ kJ}$
$\text{Ca(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CaO(s)}$	$\Delta H_2^\circ = -635.5 \text{ kJ}$
$\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)}$	$\Delta H_3^\circ = -653.1 \text{ kJ}$
$\text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 5/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\Delta H_4^\circ = -1300.0 \text{ kJ}$
$\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$	$\Delta H_5^\circ = -393.5 \text{ kJ}$

จงหา ΔH° ของปฏิกิริยา $\text{CaC}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)} + \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)}$

$\text{CaC}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Ca(s)} + 2\text{C(s)}$	$- \Delta H_1^\circ = +62.8 \text{ kJ}$
$\text{Ca(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CaO(s)}$	$\Delta H_2^\circ = -635.5 \text{ kJ}$
$\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)}$	$\Delta H_3^\circ = -653.1 \text{ kJ}$
$2\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 5/2\text{O}_2\text{(g)}$	$- \Delta H_4^\circ = +1300.0 \text{ kJ}$
$2\text{C(s)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)}$	$2\Delta H_5^\circ = 2(-393.5) \text{ kJ}$

$\text{CaC}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)} + \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} \quad \Delta H^\circ = -713.0 \text{ kJ}$

4. การเปลี่ยนแปลง enthalpy ของปฏิกิริยาต่าง ๆ

- ✚ ความร้อนของปฏิกิริยาการเกิดสาร (heat of formation)
- ✚ ความร้อนของปฏิกิริยาการสันดาป (heat of combustion)
- ✚ ความร้อนของปฏิกิริยาการเกิดพันธะ (heat of bond formation)
- ✚ ความร้อนของปฏิกิริยาการสลายพันธะ (heat of bond dissociation)
- ✚ ความร้อนของปฏิกิริยาอื่น ๆ (heat of reaction)

Enthalpies of transition

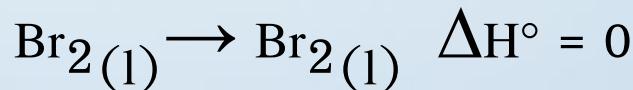
Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{trs}H$
Fusion	s \rightarrow l	$\Delta_{fus}H$
Vaporization	l \rightarrow g	$\Delta_{vap}H$
Sublimation	s \rightarrow g	$\Delta_{sub}H$
Mixing	Pure \rightarrow mixture	$\Delta_{mix}H$
Solution	Solute \rightarrow solution	$\Delta_{sol}H$
Hydration	$X^\pm(g) \rightarrow X^\pm(aq)$	$\Delta_{hyd}H$
Atomization	Species(s, l, g) \rightarrow atoms(g)	$\Delta_{at}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{ion}H$
Electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{eg}H$
Reaction	Reactants \rightarrow products	Δ_rH
Combustion	Compounds(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	Δ_cH
Formation	Elements \rightarrow compound	Δ_fH
Activation	Reactants \rightarrow activated complex	$\Delta^\ddagger H$

* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to ΔH , as in ΔH_{trs} .

ความร้อนของปฏิกิริยาการเกิดสาร (heat of formation)

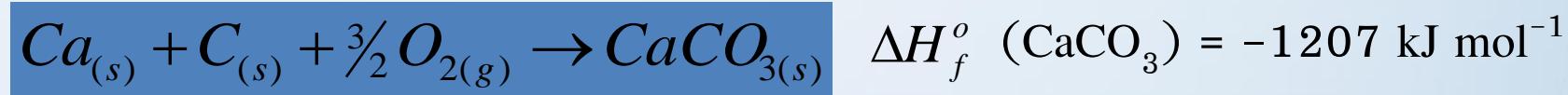
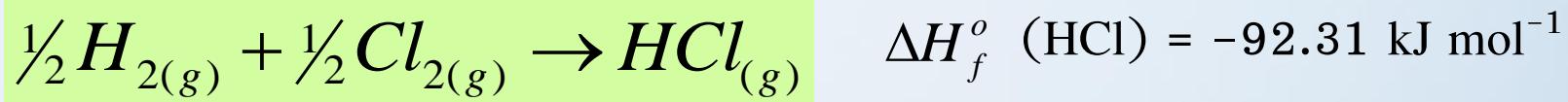
Heat of formation คือ การเปลี่ยนแปลงของความร้อนในการเกิดสารประกอบ 1 mol จากการทำปฏิกิริยาของธาตุที่ประกอบเป็นสารนั้น และธาตุนั้นต้องอยู่ในรูปที่เสถียรที่สุด ที่สภาวะมาตรฐาน (1 atm, 25°C)

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของธาตุที่เสถียร } \text{ ที่สภาวะมาตรฐาน} = 0 \Rightarrow \Delta H_f^\circ(C_{gr}) = 0 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H_f^\circ \text{ ที่สภาวะเริ่มต้นและสุดท้ายเป็นสภาวะเดียวกัน } \Delta H^\circ = 0$$

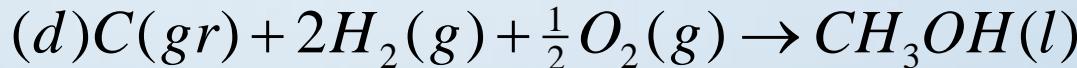
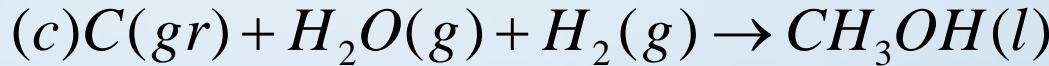
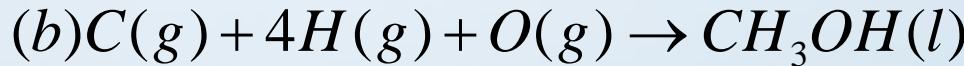
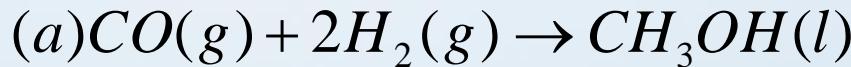


Standard Enthalpies of Formation (at 25°C)*

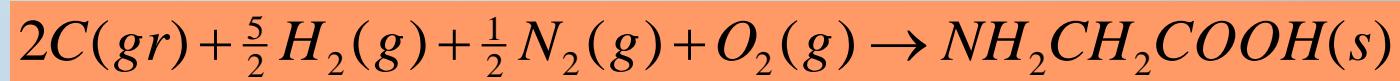
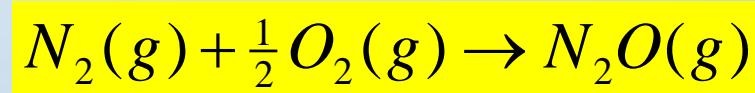
Substance or Ion	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance or Ion	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance or Ion	ΔH_f° (kJ/mol)
$e^-(g)$	0	$\text{CH}_3\text{CHO}(g)$	-166.1	$\text{NO}_2(g)$	33.10
Bromine		$\text{CH}_3\text{CHO}(l)$	-191.8	$\text{HNO}_3(aq)$	-207.4
$\text{Br}(g)$	111.9	Chlorine		Oxygen	
$\text{Br}^-(aq)$	-121.5	$\text{Cl}(g)$	121.3	$\text{O}(g)$	249.2
$\text{Br}^-(g)$	-219.0	$\text{Cl}^-(aq)$	-167.2	$\text{O}_2(g)$	0
$\text{Br}_2(g)$	30.91	$\text{Cl}^-(g)$	-234.0	$\text{O}_3(g)$	142.7
$\text{Br}_2(l)$	0	$\text{Cl}_2(g)$	0	$\text{OH}^-(aq)$	-230.0
$\text{HBr}(g)$	-36.44	$\text{HCl}(g)$	-92.31	$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.8
Calcium		Fluorine		$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.8
$\text{Ca}(s)$	0	$\text{F}(g)$	79.39	Silicon	
$\text{Ca}^{2+}(aq)$	-542.8	$\text{F}^-(g)$	-255.1	$\text{Si}(s)$	0
$\text{CaCO}_3(s,$ calcite)	-1206.9	$\text{F}^-(aq)$	-332.6	$\text{SiCl}_4(l)$	-687.0
$\text{CaO}(s)$	-635.1	$\text{F}_2(g)$	0	$\text{SiF}_4(g)$	-1614.9
Carbon		$\text{HF}(g)$	-272.5	$\text{SiO}_2(s,$ quartz)	-910.9
$\text{C}(g)$	716.7	Hydrogen		Silver	
$\text{C}(s,$ diamond)	1.897	$\text{H}(g)$	218.0	$\text{Ag}(s)$	0
$\text{C}(s,$ graphite)	0	$\text{H}^+(aq)$	0	$\text{Ag}^+(aq)$	105.6
$\text{CCl}_4(g)$	-95.98	$\text{H}^+(g)$	1536.2	$\text{AgBr}(s)$	-100.4
$\text{CCl}_4(l)$	-135.4	$\text{H}_2(g)$	0	$\text{AgCl}(s)$	-127.1
$\text{CO}(g)$	-110.5	Iodine		$\text{AgF}(s)$	-204.6
$\text{CO}_2(g)$	-393.5	$\text{I}(g)$	106.8	$\text{AgI}(s)$	-61.84
$\text{CO}_3^{2-}(aq)$	-677.1	$\text{I}^-(aq)$	-55.19	Sodium	
$\text{CS}_2(g)$	116.9	$\text{I}^-(g)$	-194.6	$\text{Na}(g)$	107.3



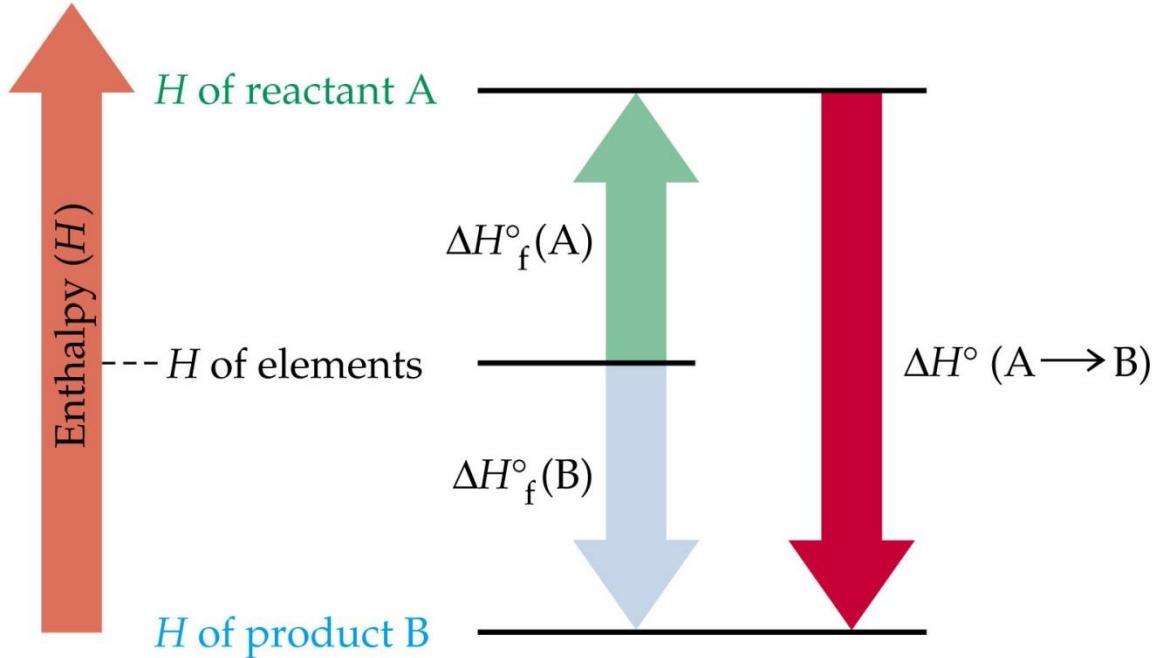
For which of the following equations is the enthalpy change at 25°C and 1 atm equal to



Write the equations for which the enthalpy change is the standard heat of formation



For the reaction A → B



เราสามารถคำนวณ ΔH°

สำหรับปฏิกิริยาเคมีได ๆ

เมื่อเราทราบค่า ΔH_f°

ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทุกตัว

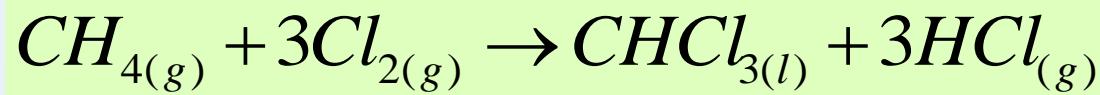
$$\Delta H^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ - \sum n_r \Delta H_f^\circ$$

products reactants



$$\Delta H^\circ = \gamma \Delta H_f^\circ(C) + \delta \Delta H_f^\circ(D) - \alpha \Delta H_f^\circ(A) - \beta \Delta H_f^\circ(B)$$

จงคำนวณ ΔH° สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



เนื่องจาก $Cl_{2(g)}$ เป็นธาตุ $\Delta H_f^\circ(Cl_2) = 0$

และจากตาราง $\Delta H^\circ = 3(-92.31) + (-134.5) - (-74.81)$

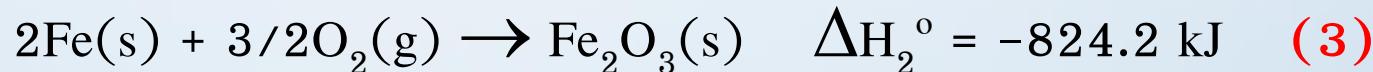
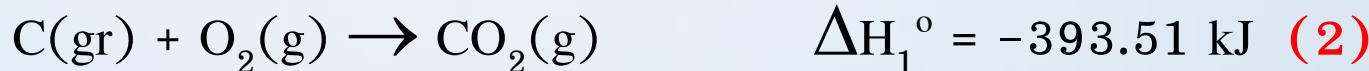
$$= -276.93 - 134.5 + 74.81$$

$$= -336.6 kJ$$

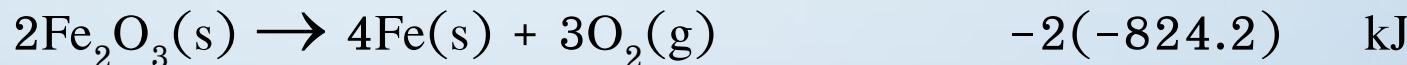
หา ΔH ที่ $25^\circ C$ และ 1 atm ของปฏิกิริยา



กำหนดให้



สมการ (1) ได้จาก $3x(2) - 2x(3)$



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 3\Delta H_1^\circ + -2\Delta H_2^\circ \\ &= 3(-393.51) - 2(-824.2) \\ &= + 467.9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactants}) \\ \Delta H^\circ &= 4\Delta H_f^\circ(\text{Fe}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) \\ &\quad - 2\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^\circ(\text{C, gr}) \\ &= 3(-393.51) - 2(-824.2) \\ &= + 467.9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Thermite process

จากปฏิกิริยาระหว่างผงอลูมิเนียม กับ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$



จะคำนวณปริมาณความร้อนที่เกิดจากการใช้ Al 10.00 กรัม ทำปฏิกิริยา กับ excess Fe_2O_3

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ \text{ ของปฏิกิริยา} &= \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) \\ &= (-1676) - (-824.2) = -852 \text{ kJ}\end{aligned}$$

จากสมการ Al 2 โมล คายความร้อน 852 kJ

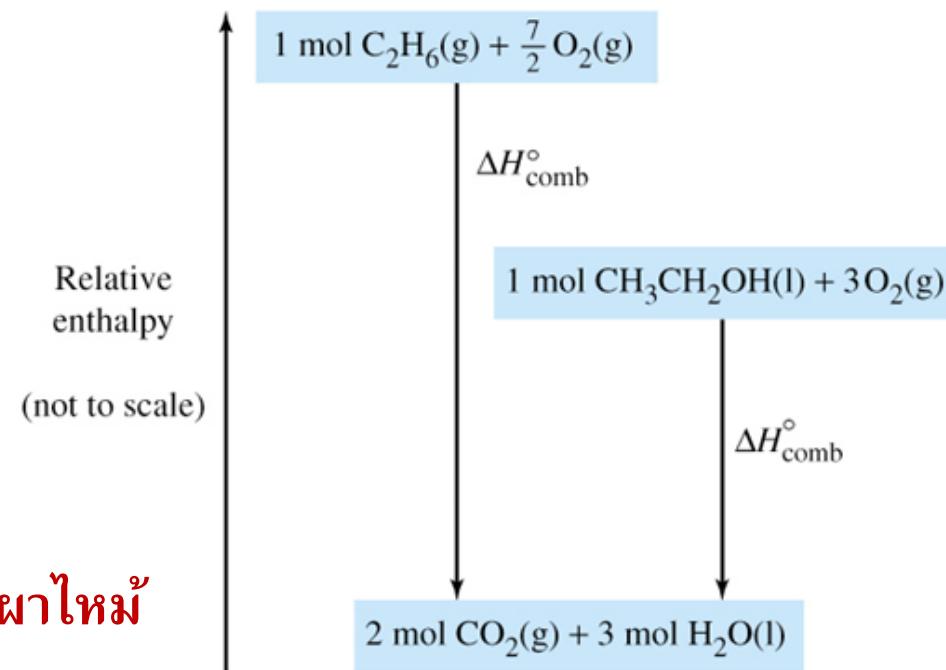
$$\begin{aligned}\text{ดังนั้น Al 10.00 กรัม} &= 10.00/27 \text{ โมล จะคายความร้อน} = \frac{852 \text{ kJ} \times 10.00 \text{ mol}}{2 \text{ mol} \times 27} \\ &= 158 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ความร้อนของปฏิกิริยาการสันดาป (heat of combustion)

Heat of combustion การเปลี่ยนแปลงเอนthalpie เมื่อสารประกอบ 1 โมลเกิดปฏิกิริยากับ $O_2(g)$ อย่างสมบูรณ์

สารประกอบที่มี C, H และ O Heat of combustion ถูกกำหนดโดยการเปลี่ยนแปลง เอนthalpie เมื่อ 1 โมลของสารประกอบนั้นรวมตัวกับ $O_2(g)$ ที่เพียงพอ แล้วเปลี่ยน C ทั้งหมด เป็น $CO_2(g)$ และ H ทั้งหมดถูกเปลี่ยนเป็น $H_2O(l)$

โดยทั่วไปเกี่ยวกับสารอินทรีย์ มีค่า – เพราะมักจะเกิด exothermic



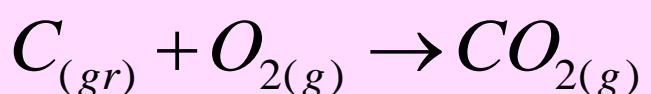
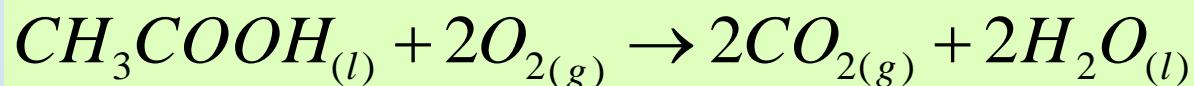
substance	$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} (\text{kJmol}^{-1})$	substance	$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} (\text{kJmol}^{-1})$
C(gr)	-393.51	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3268
$\text{CH}_4(\text{g})$	-890.36	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-874.2
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	-1410.94	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-726.1
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-1559.9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1367
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2220.1	$\text{H}_2(\text{g})$	-285.83

จะคำนวณ ΔH° สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้ โดยใช้ heat of combustion และ heat of formation

$$2C_{(gr)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COOH_{(l)}$$

substance	ΔH_{comb}^0 (kJ/mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)
CH ₃ COOH	-874.2	-484.5
C	-393.5	$\Delta H_f^o(H_2O, l) = -285.83$

ต้องเขียน combustion equation



$$\Delta H = 2\Delta H_{comb}^0, C + -\Delta H_{comb}^0, CH_3COOH$$

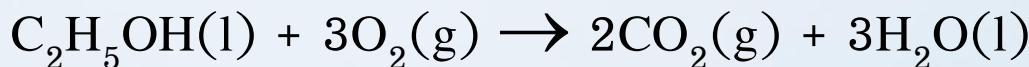
$$\Delta H = 2(-393.5) + 874.2$$

$$\Delta H = 87.2 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ &= \Delta H_f^o(CH_3COOH) \\
 &\quad - 2\Delta H_f^o(H_2O, l) \\
 &= -484.5 - 2(-285.83) \\
 &= 87.2 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่าง ค่าความร้อนของการเผาไหม้เอทานอลเท่ากับ -1366.8 kJ/mol

จงคำนวณค่าความร้อนของการเกิด $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



$$\Delta H_{\text{comb}} = 2H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2 H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_{\text{comb}}$$

$$= 2(-393.5) + 3(-285.8) - (-1366.8)$$

$$= \mathbf{-277.6 \text{ kJ/mol}}$$

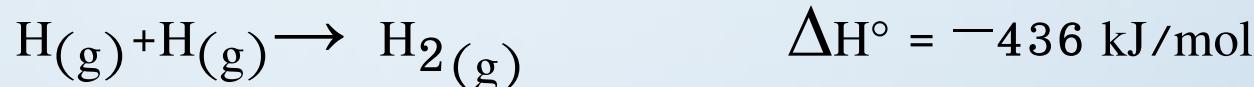
TABLE 8.2

Standard Heats of Formation for Some Common Substances at 25°C

Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetylene	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	226.7	Hydrogen chloride	$\text{HCl}(g)$	-92.3
Ammonia	$\text{NH}_3(g)$	-46.1	Iron(III) oxide	$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	-824.2
Carbon dioxide	$\text{CO}_2(g)$	-393.5	Magnesium carbonate	$\text{MgCO}_3(s)$	-1095.8
Carbon monoxide	$\text{CO}(g)$	-110.5	Methane	$\text{CH}_4(g)$	-74.8
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	-277.7	Nitric oxide	$\text{NO}(g)$	90.2
Ethylene	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	52.3	Water (g)	$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.8
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$	-1260	Water (l)	$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.8

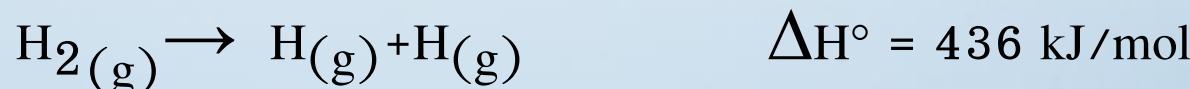
พลังงานพันธะ (Bond Enthalpies)

Heat of bond formation การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี เมื่อเกิดพันธะ 1 พันธะ โดยสารทุกชนิดในปฏิกิริยาต้องอยู่ในสถานะแก๊ส



Heat of bond formation ของ H-H bond = -436 kJ/mol

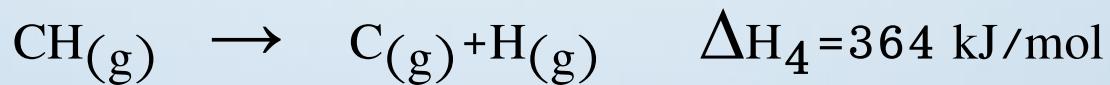
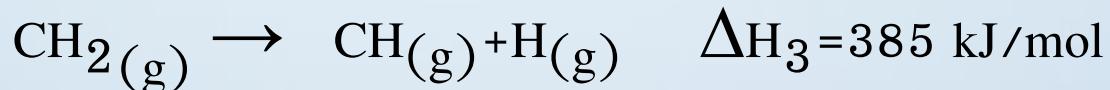
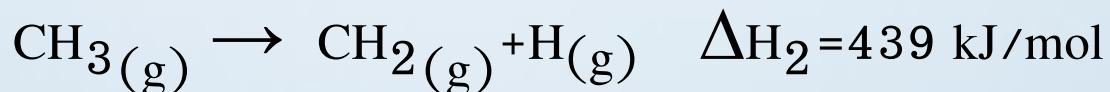
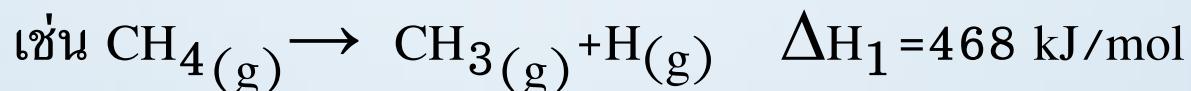
Heat of bond dissociation การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี เมื่อเกิดการสลายพันธะ 1 พันธะ โดยสารทุกชนิดในปฏิกิริยาต้องอยู่ในสถานะแก๊ส



Heat of bond formation ของ H-H bond = 436 kJ/mol

ค่าพลังงานพันธะเฉลี่ย (Average bond energy)

molecule ที่มีอะตอมมากกว่า 2 อะตอม มีสิ่งแวดล้อมต่างกัน ค่าพลังงานพันธะไม่เท่ากัน
ค่าพลังงานพันธะจะเป็นค่าเฉลี่ย



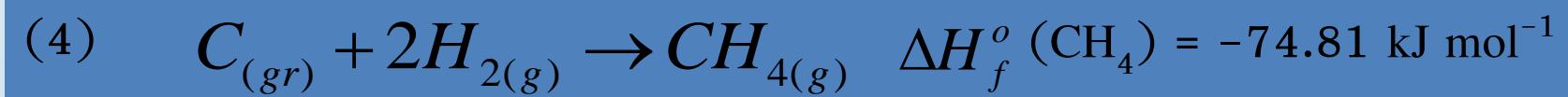
$$\text{ค่าพลังงานพันธะเฉลี่ยของ C-H bond เท่ากับ } \frac{468+439+385+364}{4} = 414 \text{ kJ/mol}$$



พลังงานพันธะ C-H = $\frac{1}{4} \Delta H$

พลังงานพันธะ C-H = $\frac{1}{4} (1663.3) = 415.8 \text{ kJ}$

แต่ในทางปฏิบัติ ยากที่จะทำได้ จึงใช้ Hess'Law ในการคำนวณ
จากปฏิกิริยาที่สามารถทำในห้องปฏิบัติการได้



$$(1) = 2(2) + (3) - (4)$$

$$\Delta H = 2D(H_2) + \Delta H_{subl}(C) - \Delta H_f^o(CH_4)$$

$$= 2(435.9) + 716.7 - (-74.81) = 1663.3 \text{ kJ}$$

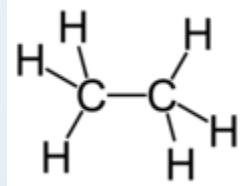
Some Average Single Bond Energies (kJ/mol of bonds)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	413	391	463	565	318	322	347	432	366	299	H
	346	305	358	485			272	339	285	213	C
		163	201	283				192			N
			146		452	335		218	201	201	O
				155	565	490	284	253	249	278	F
					222		293	381	310	234	Si
						201		326		184	P
							226	255			S
								242	216	208	Cl
									193	175	Br
										151	I

Average Bond Energies (kJ/mol)

The C-C Bond Enthalpy

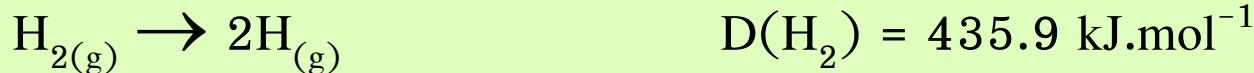
โมเลกุลที่ง่ายที่สุดคือ C_2H_6



ถ้าทำลายพันธะของ ethane ทั้งหมด จะได้



เราสามารถคำนวณ enthalpy change ของปฏิกิริยานี้โดยใช้ Hess' Law



$$\begin{aligned} \Delta H &= 3D(\text{H}_2) + 2\Delta H_{\text{subl}}(\text{C}, g) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) \\ &= 3(435.9) + 2(716.7) - (-84.68) = 2826 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{แต่ } \Delta H = 6E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}}$$

$$E_{\text{C-C}} = 2826 - 6(413) = \underline{\underline{348}} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

จงคำนวณ O-H bond enthalpy ที่เป็น $\frac{1}{2}$ ของ enthalpy change ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



ใช้ Hess'Law ในการคำนวณหา ΔH จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$\Delta H = D(\text{H}_2) + \frac{1}{2} D(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O,g})$$

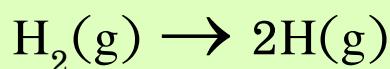
$$= 435.9 + \frac{1}{2} (495.0) + 241.82 = 925.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{O-H bond enthalpy คือ } \frac{1}{2} (925.2) = \underline{\underline{463}} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

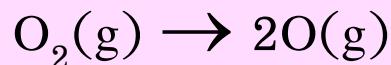
จงคำนวณ C-O bond enthalpy จาก enthalpy change สำหรับปฏิกิริยา

การแตกตัวต่อไปนี้ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(g) \rightarrow 2\text{C}(g) + \text{O}(g) + 6\text{H}(g)$ และคำนวณ C-O bond enthalpy

ใช้ Hess'Law ในการคำนวณจากปฏิกิริยาต่อไปนี้



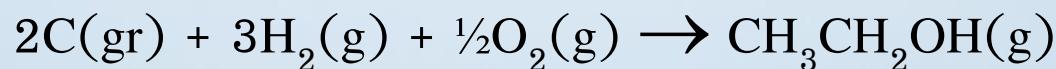
$$D(\text{H}_2) = 435.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$D(\text{O}_2) = 495.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{\text{subl}}(\text{C,g}) = 716.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

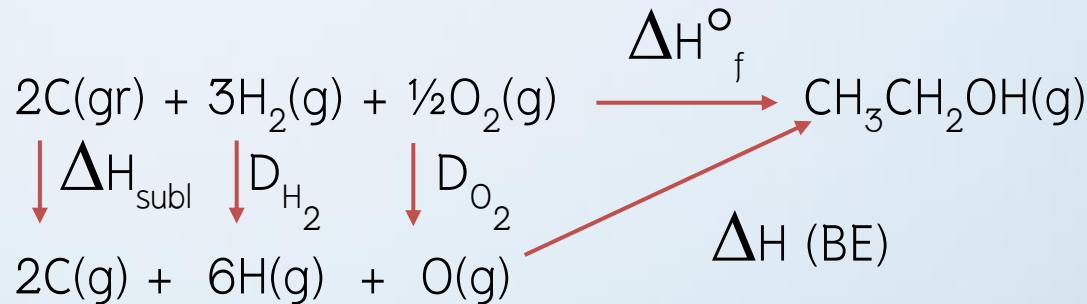


$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},g) = -235.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H = 2\Delta H_{\text{subl}}(\text{C,g}) + 3D(\text{H}_2) + \frac{1}{2} D(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},g)$$

$$= 2(716.7) + 3(435.9) + \frac{1}{2} (495.0) - (-235.1) = 3224 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ອາຈໃຊ້ວິທີເຂື່ອນ Diagram



$$\begin{aligned}
 \Delta H &= 2\Delta H_{\text{subl}}(\text{C,gr}) + 3D(\text{H}_2) + \frac{1}{2}D(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH,g}) \\
 &= 2(716.7) + 3(435.9) + \frac{1}{2}(495.0) - (-235.1) = 3224 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$E_{\text{C-O}} = 3224 - 5(\text{C-H}) - (\text{C-C}) - (\text{O-H})$$

$$E_{\text{C-O}} = 3224 - 5(413) - 348 - 463 = \underline{348} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5. ความจุความร้อน (Heat Capacity)

Heat Capacity

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

ปริมาณความร้อนที่จะต้องใช้ในการทำให้สารมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา(°C or K)

หน่วย J. K⁻¹ หรือ cal. K⁻¹

Molar Heat Capacity

$$\tilde{C} = \frac{q}{n\Delta T} = C/n$$

ปริมาณความร้อนที่จะต้องใช้ในการทำให้สาร **1 โมล** มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา(°C or K)

หน่วย J.mol⁻¹.K⁻¹ หรือ cal. mol⁻¹.K⁻¹

Specific Heat ความร้อนจำเพาะ

ปริมาณความร้อนที่ทำให้สาร **1 กรัม** มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา (°C or K)

หน่วย J.g⁻¹.K⁻¹

การแปลงหน่วยจาก specific heat เป็น molar heat capacity

Specific heat ที่ 25°C สำหรับ Al = $0.215 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

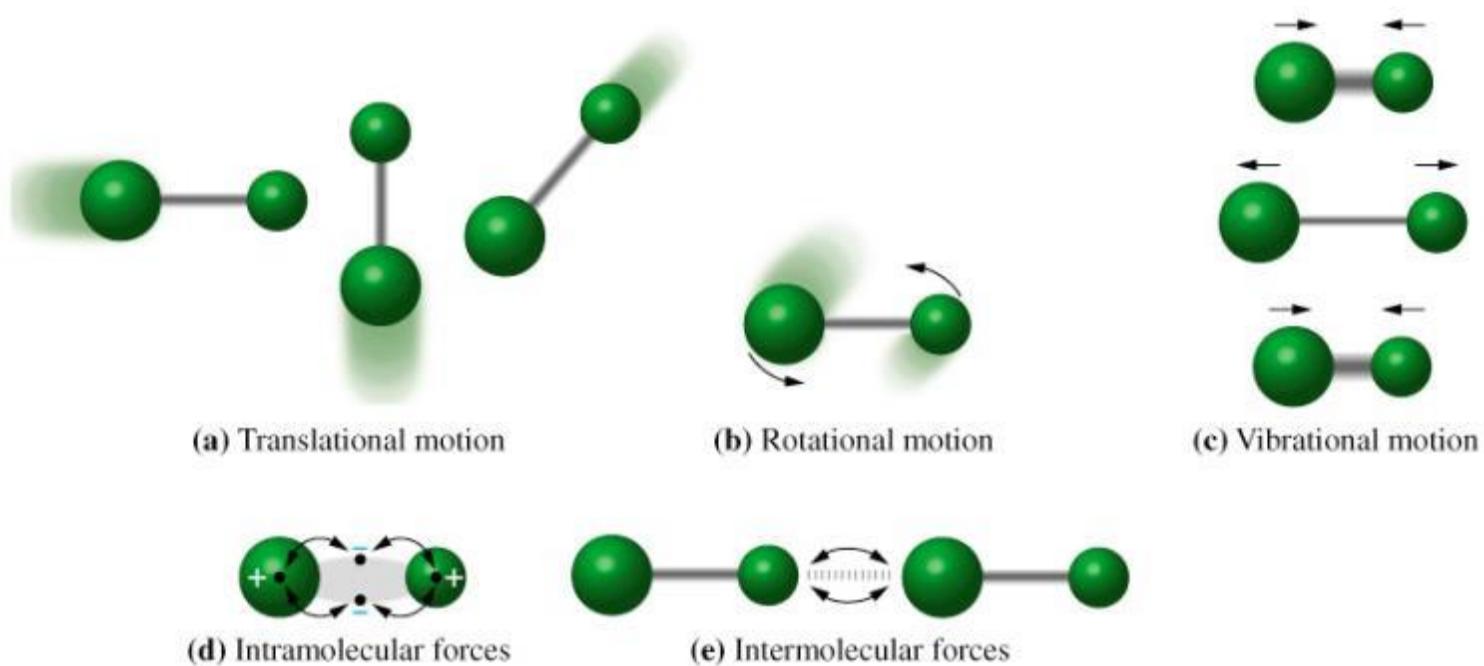
$$\begin{aligned}\text{Molar heat capacity ของ Al} &= \left(0.215 \frac{\text{cal}}{\text{g.K}} \right) \left(26.98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \right) \\ &= 24.27 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

การคำนวณปริมาณความร้อนที่ต้องการในการเพิ่มอุณหภูมิของ 1 มोล ของ Al จาก 20.0 ไปเป็น 50.0°C

$$\text{heat} = (24.27 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}})(1 \text{ mol})(30.0\text{K}) = 728\text{J}$$

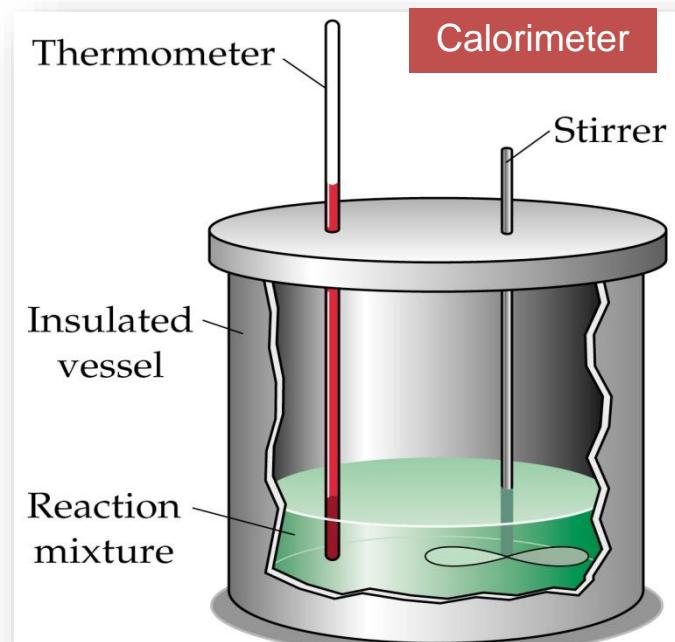
ความจุความร้อนในโมเลกุล : พลังงานที่ดูดเข้าไปบางส่วนจะไปเพิ่มพลังงานจนนี้

- การเคลื่อนที่ (Translational kinetic energy)
- การสั่น (Vibrational kinetic energy)
- การหมุน (Rotational kinetic energy)

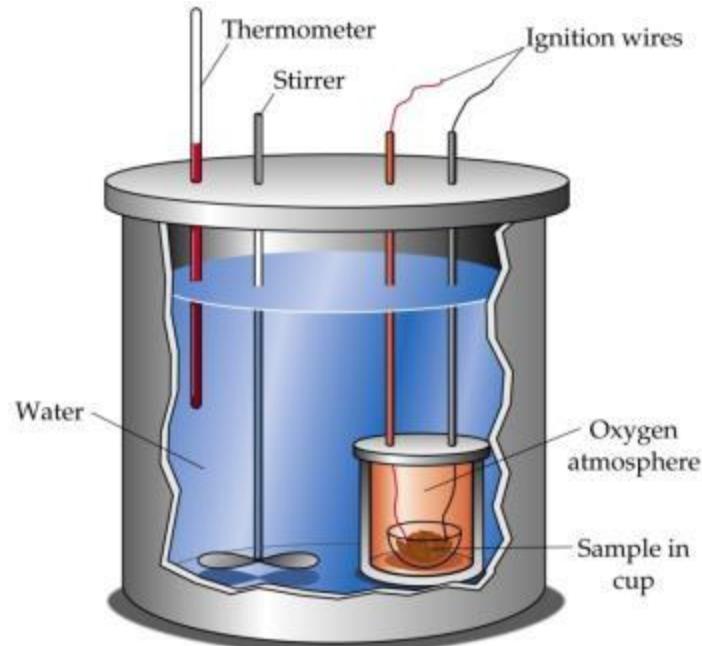


ความจุความร้อน นิ 2 ประเภท

ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (C_p)



ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ (C_v)



Bomb Calorimeter

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง C_p และ C_v

จาก

$$H = U + PV$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

สำหรับของแข็งและของเหลว

$$C_p \approx C_v$$

สำหรับ ideal gas;

$$C_p = C_v + \frac{d(RT)}{dT} \quad C_p = C_v + R$$

หรือ

$$C_p - C_v = \frac{RdT}{dT} = R$$

สำหรับแก๊สอะตอมเดี่ยว เช่น He, Ar, Ne จะไม่มี พลังงานการสั่นและการหมุน มีเฉพาะพลังงานจนน์ของการเคลื่อนที่ (Translational kinetic energy)

สำหรับ ideal gas

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2} RT = U_{\text{trans}}$$

ถ้าอุณหภูมิของแก๊สอะตอมเดี่ยวมีค่าเพิ่มขึ้นจาก $T_1 \rightarrow T_2$
พลังงานภายในจะเปลี่ยนแปลง

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1 = \frac{3}{2}RT_2 - \frac{3}{2}RT_1 \\ &= \frac{3}{2}\Delta RT = \frac{3}{2}R\Delta T\end{aligned}$$

แก๊สอะตอมเดี่ยว

$$\begin{aligned}\text{Ar(g) ที่ } 25^\circ\text{C มีค่า } C_v &= \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2}R \\ &= (3/2)(8.314) = 12.47 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = 12.47 + 8.314 = 20.8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



กรณีของเหลวของแข็ง

$$C_P = C_V + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_v = C_p$$

ค่าของความจุความร้อนต่อมอลที่ความดันคงที่สำหรับสารบางตัว

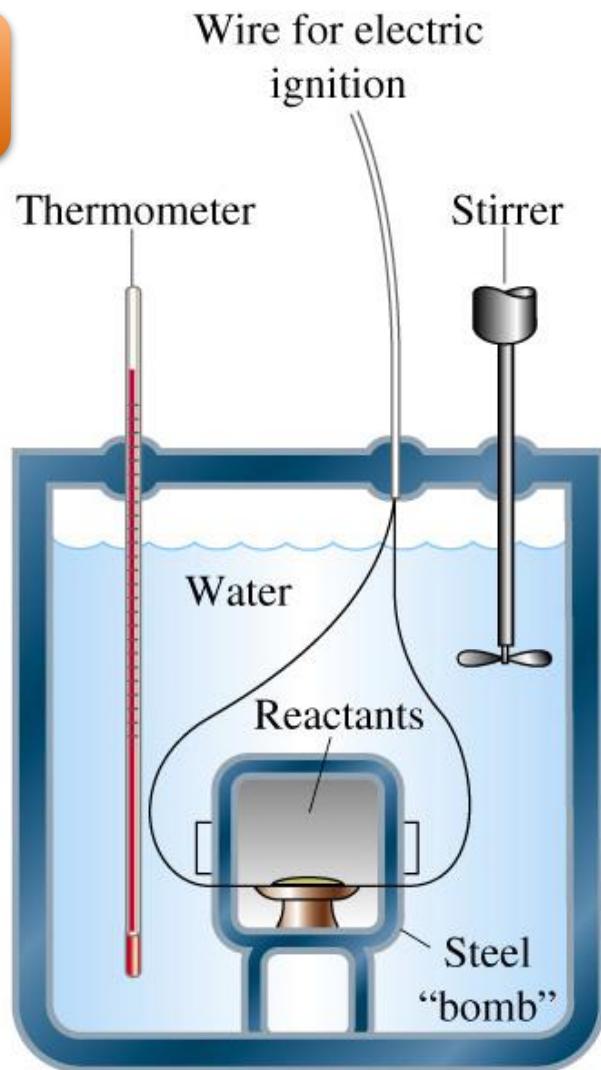
Molar Heat Capacities at Constant Pressure and Room Temperature

Gas	$C_p(J \cdot mol^{-1} K^{-1})$	Gas	$C_p(J \cdot mol^{-1} K^{-1})$
He	20.8	NH ₃	35.6
CO	29.3	CH ₄	35.1
N ₂	29.3	C ₂ H ₆	52.9
Cl ₂	33.9	C ₆ H ₆	82.2
H ₂ O	33.5	CCl ₄	83.3
CO ₂	37.2	SF ₆	121.
Liquid	$C_p(J \cdot mol^{-1} K^{-1})$	Liquid	$C_p(J \cdot mol^{-1} K^{-1})$
H ₂ O	75	C ₆ H ₆	136
CH ₃ OH	82	CCl ₄	133
Solid	$C_p(J \cdot mol^{-1} K^{-1})$	Solid	$C_p(J \cdot mol^{-1} K^{-1})$
Ice	37.7	Cu	24.6
Ag	25.5	Fe	24.8
Al	24.3	Pb	26.4

ค่าความจุความร้อนต่อมอลของ **ของแข็ง** ที่แสดงในตารางทั้ง 5 ธาตุ มีค่าใกล้เคียงกัน
ข้อสังเกตนี้ถูกเสนอเป็นครั้งแรกโดย Pierre Dulong และ Alexis Petit ในปี 1819
ในหน่วย SI กฎของ Dulong และ Petit บอกว่าค่าความจุความร้อนต่อมอลของธาตุ
ของแข็งมีค่าเท่ากับ **$25 \pm 1 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$**

6. แคลอริเมตรี (Calorimetry)

ปริมาตรคงที่



ความดันคงที่



ลักษณะของ Bomb Calorimeter

ผนังที่หนาและมีจำนวนก้อนอย่างดีเพื่อกันไม่ให้ความร้อนถ่ายเทแก่สิ่งแวดล้อม

ผนังสามารถต้านทานความดันที่แตกต่างระหว่างภายในและภายนอก
เพื่อรักษาปริมาตรให้คงที่

ปฏิกิริยาต้องเกิดได้เร็วและสมบูรณ์ ให้ผลิตภัณฑ์ที่แน่นอน ไม่เกิด side reaction
: ปฏิกิริยาการเผาไหม้

การเผาไหม้สารประกอบอินทรีย์ เป็นปฏิกิริยาด้วยความร้อนเสมอ (ΔT เป็น
บวก อุณหภูมิเพิ่มขึ้น)

ถ้าเผาสาร n โมล และ ΔU เป็นความร้อนจากการเผาไหม้ต่อโมล
ปริมาณความร้อนที่คายออกมาน = $-n\Delta U$

ความร้อนที่ให้ออกมาจากการเผาไหม้ที่ปริมาตรคงที่

$$C_v(\text{calorimeter}) = \frac{-n\Delta U}{\Delta T}$$

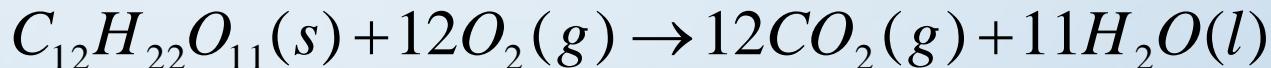
ความจุความร้อนของ calorimeter หาได้โดยการเผาสารมาตรฐาน (standard) ส่วนมากใช้ ซูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$) หรือ benzoic acid (C_6H_5COOH)

เมื่อทราบค่าความจุความร้อนของ calorimeter
จึงนำไปหาความร้อนของการเผาไหม้ของสารตัวอย่าง

$$-n_{\text{unk}} \Delta U_{\text{unk}} = C_v(\text{calorimeter}) \Delta T_{\text{unk}}$$

Calorimetric calculation

The heat of combustion of sucrose is $-5647 \text{ kJ.mol}^{-1}$ at 25°C . A 2.0026 g sample of sucrose was burned in a bomb calorimeter at 25°C and the temperature was observed to rise 2.966°C . Calculate the heat capacity of the calorimeter.



$$\Delta n_{gas} = 12 - 12 = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta U \cong \Delta H$$

Sample consist of

$$\frac{2.0026 \text{ g}}{342.30 \text{ g.mol}^{-1}} = 5.8504 \times 10^{-3} \text{ mol of sucrose}$$

$$C_v(\text{calorimeter}) = \frac{-n\Delta U}{\Delta T}$$

$$C_v(\text{calorimeter}) = \frac{(5.8504 \times 10^{-3})(5647)}{2.966} = 11.14 \text{ kJ.K}^{-1}$$

In the same calorimeter, 0.8021 g of benzene, C₆H₆, was burned at 25°C, and the temperature was observed to rise 3.009°. Write a balance equation for the combustion of benzene and calculate ΔU and ΔH for this combustion.



$$\frac{0.8021\text{g}}{78.11\text{g.mol}^{-1}} = 1.027 \times 10^{-2} \text{ mol of benzene}$$

Sample of benzene contains

$$-n\Delta U = C_v(\text{calorimeter})\Delta T$$

$$-(1.027 \times 10^{-2} \text{ mol})\Delta U(C_6H_6) = (11.14)(3.009)\text{kJ}$$

$$\Delta U(C_6H_6) = -3264 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

For ΔH

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gas}}(RT)$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = 6 - \frac{15}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta H(C_6H_6) = \Delta U(C_6H_6) - (1.5\text{mol})(8.314\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298.15\text{K})$$

$$= -3264 - 3.72 = -3268 \text{ kJ}$$

Calories content of foods

เผาลัวย 2.502 กรัม

ΔT 3.05 °C

เผากรดเบนโซอิก 0.316 กรัม

ΔT 3.24 °C

ถ้าความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิกที่ปริมาตรคงที่ = -3227 kJ/mol

และกลัวย 1 ผลมีน้ำหนักเฉลี่ย 125 กรัม จะคำนวณค่าพลังงาน (kcal) ที่จะได้จากการเผาลัวย 1 ผล

$$C_v(\text{calorimeter}) = \frac{-n\Delta U}{\Delta T}$$

ค่าความร้อนของคลอริมิตเตอร์ที่ปริมาตรคงที่

$$C_v(\text{calorimeter}) = -\frac{0.316 \text{ g}}{122.12 \text{ g/mol}} \frac{-3227 \text{ kJ/mol}}{3.24 \text{ K}} \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}}$$

$$C_v(\text{calorimeter}) = 0.616 \text{ kcal/K}$$

$$C_v(\text{calorimeter}) = \frac{-n\Delta U}{\Delta T}$$

$$g_{\text{unk}} \Delta U_{\text{unk}} = -(0.616 \text{ kcal/K})(3.05 \text{ K})$$

$$\Delta U_{\text{unk}} = -(0.616 \text{ kcal/K})(3.05 \text{ K}) / 2.502 \text{ g}$$

$$\Delta U_{\text{กล้วย}} = -0.751 \text{ kcal/g}$$

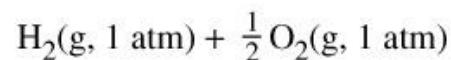
$$\text{ความร้อนจากกล้วย } 125 \text{ g} = (125)0.751$$

$$= 94 \text{ cal}$$

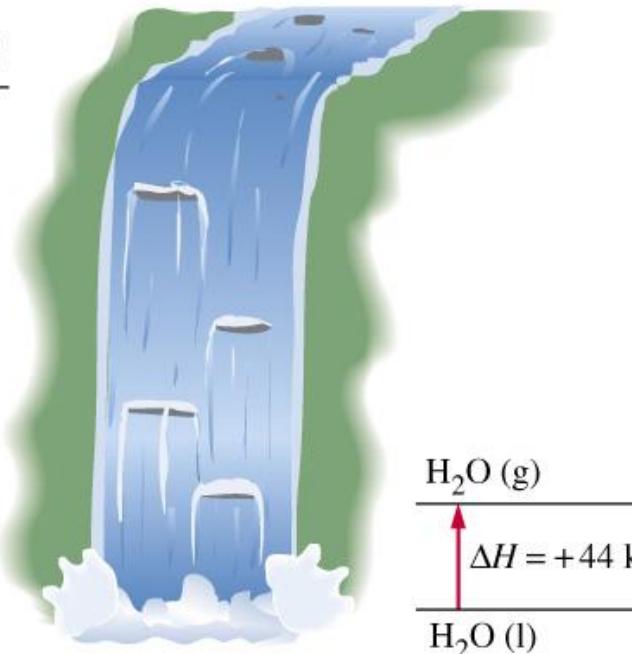
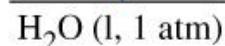
7. Energy and Spontaneity: The need for a Second Law

ถ้าเราต้องการที่จะสามารถทำนายว่าปฏิกิริยาที่เราสนใจจะเกิดขึ้นได้เองหรือไม่

เครื่องหมายของ ΔU และ ΔH ยังไม่เพียงพอ



$$\Delta H = -286 \text{ kJ}$$



The formation of water at 25 °C and 1 atm: a spontaneous process that is exothermic

The vaporization of water at 25 °C and pressures up to 0.0313 atm: a spontaneous process that is endothermic

The Entropy Change for an Isothermal Process

กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองที่พลังงานคงที่ เกิดได้เนื่องจากมีการเพิ่มขึ้นของความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลหรือความเป็นอิสระ หรือที่เรียกว่า entropy การเปลี่ยนแปลง

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \text{เป็นอิสระต่อเส้นทาง ซึ่งนิยามโดย}$$

$$\Delta S = q_{rev}/T$$

q_{rev} = ความร้อนที่ถูกดูดในกระบวนการผันกลับได้

สำหรับ isothermal expansion, T คงที่ เพราะฉนั้น $\Delta U = 0$ และ

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S = q_{rev}/T = nR \ln(V_2/V_1)$$

สรุปค่า ΔU , ΔS , q และ w จากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงตามวิธีต่าง ๆ ในการขยายตัวของแก๊สอุดมคติ 0.327 mol จากปริมาตร $V_1 = 1.00 \text{ L}$ เป็น $V_2 = 4.00 \text{ L}$ ที่อุณหภูมิคงที่ 25°C

ขยายตัวเข้าสู่ สุญญาภิค	ขยายตัวต้านกับความดันภายนอก ที่คงที่	ขยายตัวแบบผันกลับ
$P_{\text{ext}} = 0$	$P_{\text{ext}} = 2.00 \text{ atm}$	$P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V}$
$w = 0$	$w = -0.608 \text{ kJ}$	$w_{\text{rev}} = -1.12 \text{ kJ}$
$q = 0$	$q = +0.608 \text{ kJ}$	$q_{\text{rev}} = +1.12 \text{ kJ}$
$\Delta U = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = 0$
$\Delta S = 3.77 \text{ J K}^{-1}$	$\Delta S = 3.77 \text{ J K}^{-1}$	$\Delta S = 3.77 \text{ J K}^{-1}$

ΔS for Isothermal Phase Changes

สำหรับสารบริสุทธิ์ที่ค่า P ได ๆ จะมีอุณหภูมินึงที่สารสองสถานะจะอยู่ในสมดุลซึ่งก็คือ isothermal

เราสามารถใช้ $\Delta S = q_{rev}/T$ ในการคำนวณ ΔS ของ

กระบวนการ fusion, vaporization, และ sublimation ที่ equilibrium temperature ได้

- The Entropy of Vaporization, ΔS_{vap}

พิจารณาการระเหยที่จุดเดือด

1 mole of *liquid A*

ที่ T_{bp} และ $P 1 \text{ atm}$



1 mole of *vapor A*

ที่ T_{bp} และ $P 1 \text{ atm}$

ถ้าเราเพิ่มความร้อนอย่างช้ามาก ๆ ให้แก่ของเหลว โดยที่อุณหภูมิยังอยู่ที่ T_{bp}

เราจะสามารถเปลี่ยน liquid \rightarrow vapor ได และปริมาณความร้อนที่ให้ไปนี้เรียกว่า

heat of vaporization = ΔH_{vap} เป็น endothermic process

$$\therefore \Delta H_{vap} > 0$$

ค่าเอนโทรปีของกรรมการระเหยของเหลวบางชนิด

Compound	t_{bp} (°C)	T_{bp} (K)	ΔH_{vap} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap} / T_{bp}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Benzene, C ₆ H ₆	80.1	353.3	30.8	87.2
Ether, C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	34.6	307.8	26.0	84.5
Ethanol, C ₂ H ₅ OH	78.5	351.7	39.2	111.0
Mercury, Hg	536.6	629.8	59.3	94.1
n-Pentane, C ₅ H ₁₂	36.2	309.4	25.8	83.3
Water, H ₂ O	100.0	373.2	40.7	109.0

จากในตารางจะเห็นว่า น้ำ และ ethanol จะมีค่า ΔS_{vap} สูง เพราะมีความเป็นระเบียบมากกว่าของเหลวชนิดอื่นเนื่องจาก hydrogen bonding

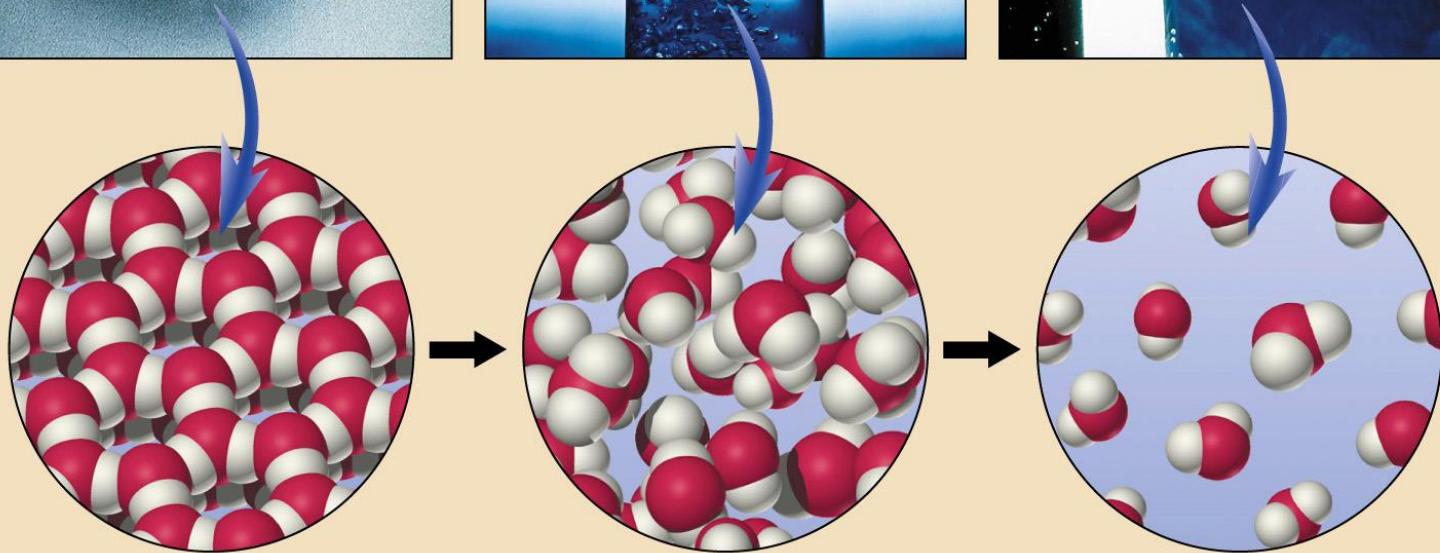
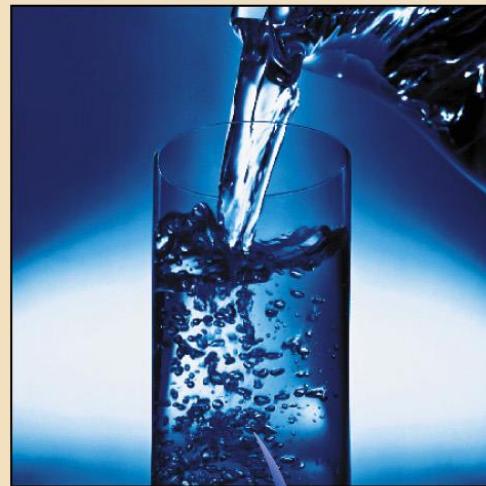
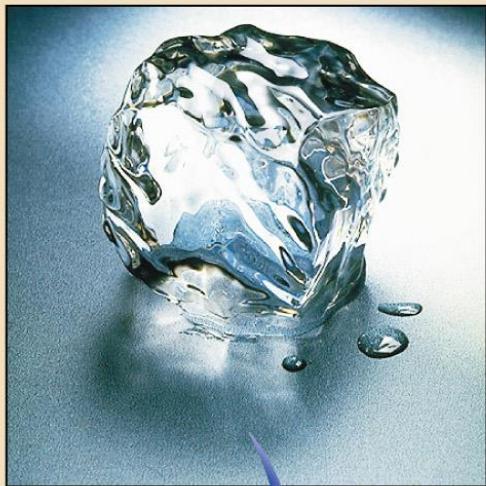
$$\Delta S_{\text{vap}} = q_{\text{rev}}/T = \Delta H_{\text{vap}} / T_{\text{bp}} = S_{\text{vap}} - S_{\text{liquid}} > 0 \text{ เพราะ } \Delta H_{\text{vap}} > 0$$

$$\therefore S_{\text{vap}} > S_{\text{liquid}}$$

เป็นการวัดการเพิ่มขึ้นอย่างมากในความไม่เป็นระเบียบที่เกิดขึ้นในการระเหย
โมเลกุลในไอมีอิสระในการเคลื่อนที่มากกว่าโมเลกุลในของเหลว

entropy ของการระเหยของของเหลวส่วนใหญ่มีค่าประมาณ $83-93 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Trouton's Rule: the entropy of vaporization of most liquid is $88 \pm 5 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
at the normal boiling point.



ตัวอย่าง

จุดเดือดปกติของ acetone, CH_3COCH_3 และ nitrobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ คือ 56.2°C และ 210.8°C จงคำนวณหา ΔH_{vap} ของของเหลวทั้งสอง

Solution ไม่มี hydrogen bond ในสารทั้งสอง จึงใช้ Trouton's Rule

ในการคำนวณ เราต้องเขียน T_{bp} ในหน่วย kelvin

$$\text{acetone, } \Delta H_{\text{vap}} = T_{\text{bp}} \Delta S_{\text{vap}} \quad (\text{สมมุติว่า } \Delta S_{\text{vap}} = 88 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= (329.4 \text{ K})(88 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= 29 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{nitrobenzene, } \Delta H_{\text{vap}} = (484.0 \text{ K})(88 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ค่าจากการทดลอง $\Delta H_{\text{vap}} = 30.0$ และ 40.0 kJ.mol^{-1} สำหรับ acetone และ nitrobenzene

ค่าที่ได้จากการคำนวณมีความไม่แน่นอนที่ทำนายโดย Trouton's Rule

- The Entropy Change on Fusion, ΔS_{fus}

ของเหลวและของแข็งอยู่ในสมดุลกันที่ 1 atm และ T_{mp}

1 mole of *solid A*
ที่ T_{mp} และ P 1 atm



1 mole of *liquid A*
ที่ T_{mp} และ P 1 atm

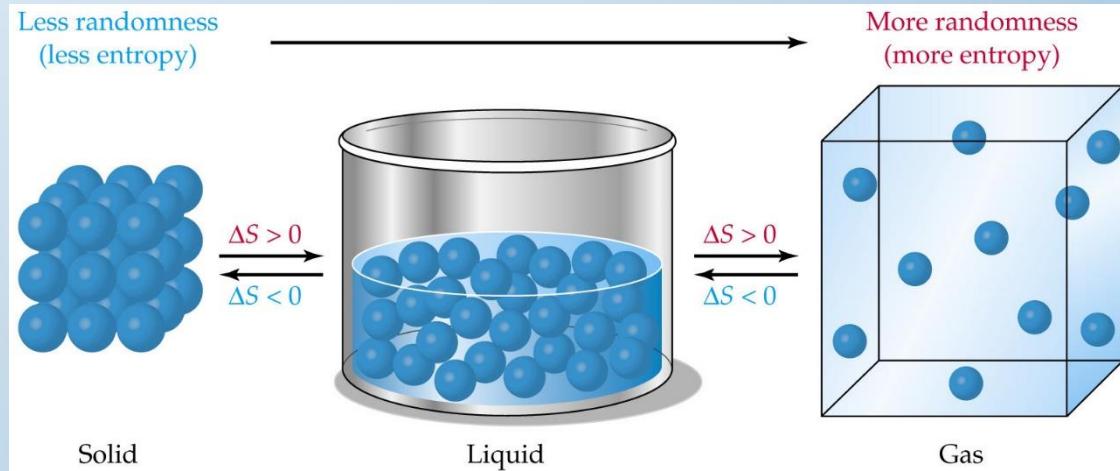
ปริมาณความร้อนที่ต้องให้เพื่อเปลี่ยนแปลง 1 mole of solid \rightarrow 1 mole of liquid
เพื่อให้ของเหลวและของแข็งอยู่ในสมดุลเรียกว่า heat of fusion, ΔH_{fus}
เป็น endothermic process $\therefore \Delta H_{\text{fus}} > 0$

$$\Delta S_{\text{fus}} = q_{\text{rev}}/T = \Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{mp}} = S_{\text{liquid}} - S_{\text{solid}} > 0 \quad \text{ เพราะ } \Delta H_{\text{fus}} > 0$$

$$\therefore S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$$

สารชนิดเดียวกัน

$$\Delta S_{\text{fus}} < \Delta S_{\text{vap}}$$

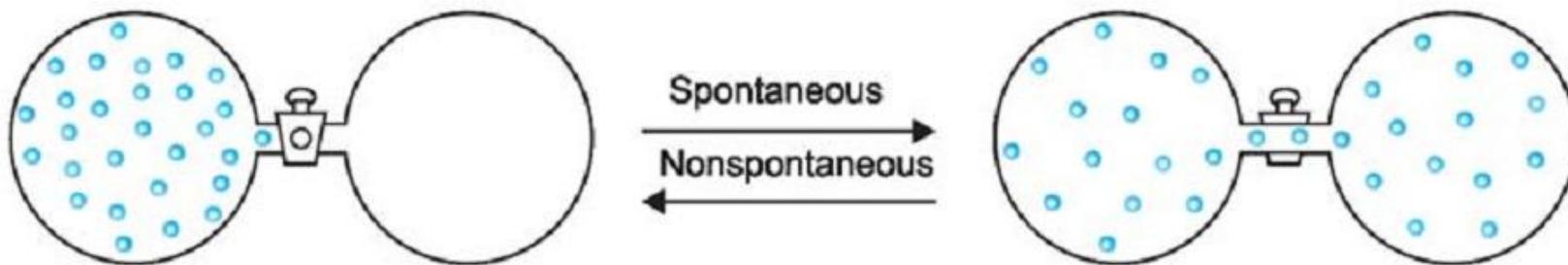


กฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

“In an isolated system, the direction of all spontaneous process is that which increases the amount of molecular disorder, that which increases the entropy”

“ในกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง (spontaneous) จะมีการเพิ่มขึ้นของ entropy ในจักรวาลเสมอ” $\Delta S_{\text{universe}} \geq 0$

Gas Flow



8. The Gibbs Free Energy Function

กฎข้อที่ 2 เกี่ยวข้องกับระบบโดดเดี่ยว แต่ปฏิกิริยาไม่เกิดในระบบโดดเดี่ยว จะต้องมีอีก 1 function ที่จะนำมาใช้ในการคำนวณทิศทางของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง
พิจารณา total isolated system ที่ประกอบด้วยระบบที่เราสนใจและสิ่งแวดล้อม

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \quad \Delta S_{\text{system}} = \text{entropy change of nonisolated system}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \text{isolated system}$$

แต่กฎข้อที่ 2 บอกว่า ΔS_{total} มากกว่า 0

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0 \quad \text{สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง}$$

ในระบบและสิ่งแวดล้อมอยู่ที่ T และ P คงที่

ขณะที่กระบวนการเกิดได้เองกำลังดำเนินไป ถ้ามีการดูดความร้อนโดย nonisolated system
คือ ΔH_{sys} เกิดอะไรขึ้นกับสิ่งแวดล้อม ?

$$q_{\text{surr}} = -\Delta H_{\text{system}} : 1^{\text{st}} \text{ Law (energy must be conserved)}$$

เนื่องจากไม่มีการถ่ายเทพลังงานออกหรือเข้าใน isolated system

∴ ความร้อนที่ถูกดูดโดยระบบจึงมาจากการสิ่งแวดล้อมทั้งหมด

$$\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T = -\Delta H_{\text{sys}}/T$$

$$(จาก \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0)$$

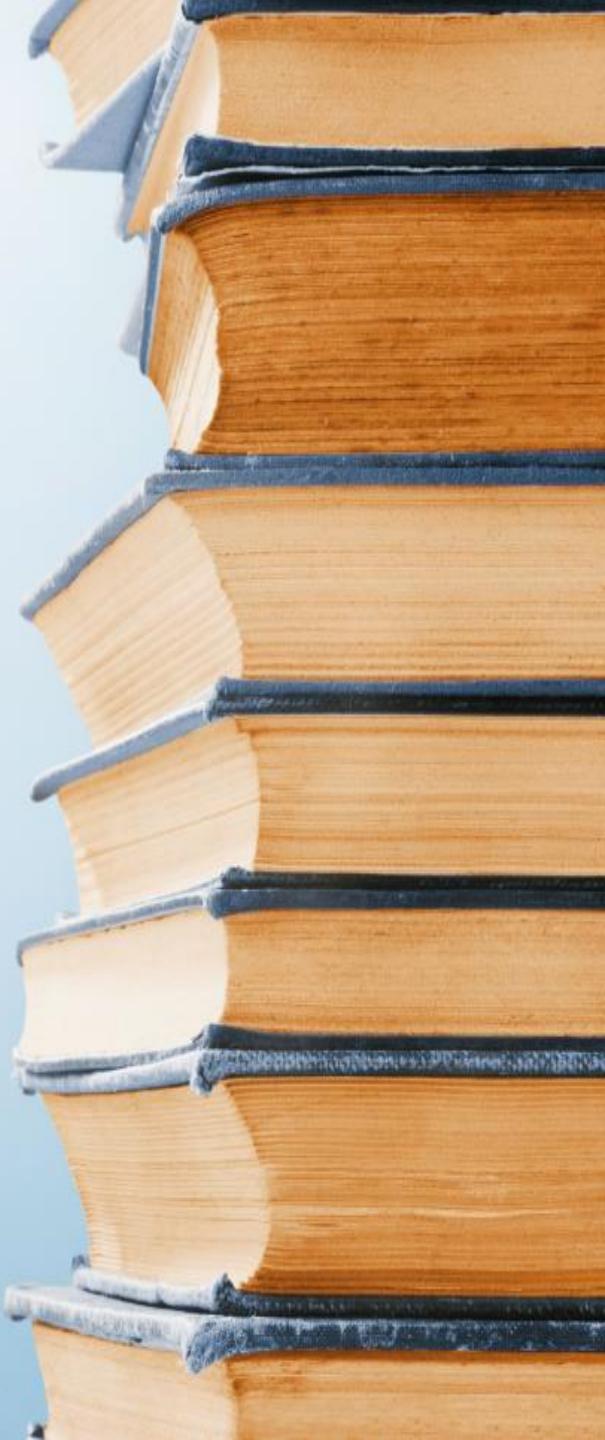
$$\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}}/T > 0$$

ที่ T และ P คงที่, คุณ T;

$$T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} > 0 \quad \text{for a spontaneous process}$$

$$-(\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}) > 0$$

$$\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} < 0$$



จากสมการ $\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} < 0$ แสดงให้เห็นว่า function ที่ต้องการใช้เพื่อทำนายทิศทางของปฏิกิริยาที่เกิดได้เอง ที่ T และ P คงที่ คือ $H-TS$ ซึ่งเขียนแทนด้วย

Gibbs Free Energy, G

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

There are two tendencies for spontaneous reaction

- (1) The tendency to decrease the energy
- (2) The tendency to increase the entropy

กระบวนการที่เกิดได้เอง ส่วนมากเป็นแบบ decay ความร้อน คือสภาวะสุดท้ายมีพลังงานต่ำกว่าสภาวะเริ่มต้น

เนื่องจาก H, T, S เป็น state function => G เป็น state function

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Free-energy change Heat of reaction Temperature (in kelvin) Entropy change

ที่ T คงที่

Exothermic, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0 \rightarrow -T\Delta S \rightarrow -\Delta G$ เป็น -

ที่ T , P คงที่ เครื่องหมายของ ΔG สามารถใช้ในการ预言ทิศทางของ spontaneous change ได้

$$\Delta G < 0$$

spontaneous

$$\Delta G > 0$$

reverse reaction is spontaneous

$$\Delta G = 0$$

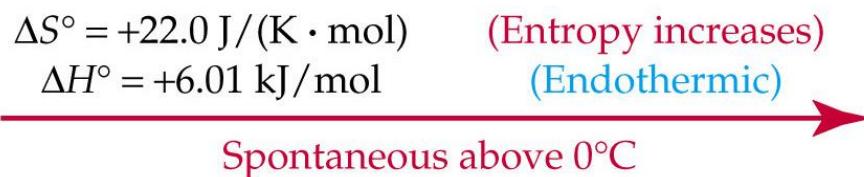
the system is at equilibrium

Signs of Enthalpy, Entropy, and Free-Energy Changes and Reaction Spontaneity for a Reaction at Constant Temperature and Pressure

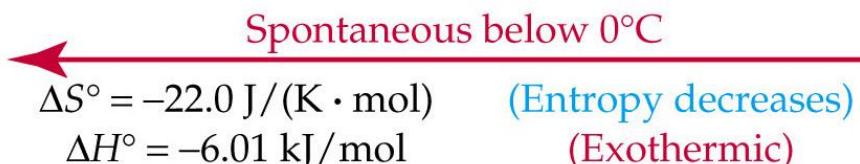
ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaction Spontaneity	Example
-	+	-	Spontaneous at all temperatures	$2 \text{NO}_2(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2 \text{O}_2(g)$
-	-	- or +	Spontaneous at low temperatures where ΔH outweighs $T\Delta S$ Nonspontaneous at high temperatures where $T\Delta S$ outweighs ΔH	$\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) \rightarrow 2 \text{NH}_3(g)$
+	-	+	Nonspontaneous at all temperatures	$3 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{O}_3(g)$
+	+	- or +	Spontaneous at high temperatures where $T\Delta S$ outweighs ΔH Nonspontaneous at low temperatures where ΔH outweighs $T\Delta S$	$2 \text{HgO}(s) \rightarrow 2 \text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$



Solid water

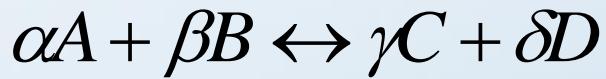


Liquid water



Calculation of ΔG°

ΔG° (the standard free energy change) คือการเปลี่ยนแปลง free energy เมื่อสารทั้งหมดอยู่ที่ 25°C , 1M , 1 atm (for gas)



$$\Delta G^\circ = \gamma G_C^\circ + \delta G_D^\circ - \alpha G_A^\circ - \beta G_B^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{ถ้าทั้งหมดอยู่ที่สภาวะมาตรฐาน}$$

กฎข้อที่ 3 ของเทอร์โมไดนามิกส์

The entropy of perfect crystals of all pure elements and compounds is zero at the absolute zero of temperature

ถ้า T เพิ่มขึ้น \rightarrow การเคลื่อนที่ของอะตอม เพิ่มขึ้น

Entropy ของสารประกอบใด ๆ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 0 K มีค่า > 0

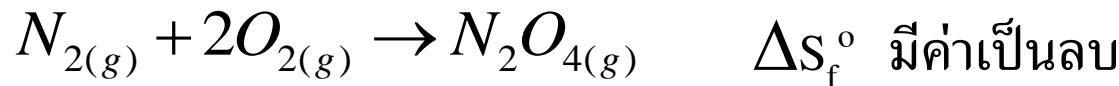
Absolute entropy (S°) = entropy ของสารที่ 25°C

$$S_s^\circ < S_l^\circ < S_g^\circ$$

สำหรับอะตอมเดี่ยว, S° เพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนอิเล็กตรอน proton และมวลเพิ่มขึ้น

Solid elements, S° เพิ่มขึ้น เมื่อ atomic number เพิ่มขึ้น

ΔS_f° แตกต่างจาก entropy of formation, ΔS เช่น



แต่ $S^\circ(N_2O_4) > 0$

Standard Molar Entropies for Some Common Substances at 25°C

Substance	Formula	S° [J/(K · mol)]	Substance	Formula	S° [J/(K · mol)]
Gases					
Acetylene	C_2H_2	200.8	Liquids	CH_3CO_2H	160
Ammonia	NH_3	192.3	Ethanol	CH_3CH_2OH	161
Carbon dioxide	CO_2	213.6	Methanol	CH_3OH	127
Carbon monoxide	CO	197.6	Water	H_2O	69.9
Ethylene	C_2H_4	219.5	Solids		
Hydrogen	H_2	130.6	Calcium carbonate	$CaCO_3$	92.9
Methane	CH_4	186.2	Calcium oxide	CaO	39.7
Nitrogen	N_2	191.5	Diamond	C	2.4
Nitrogen dioxide	NO_2	240.0	Graphite	C	5.7
Dinitrogen tetroxide	N_2O_4	304.2	Iron	Fe	27.3
Oxygen	O_2	205.0	Iron(III) oxide	Fe_2O_3	87.4

Calculation of ΔS°



$$\Delta S^\circ = \gamma S_C^\circ + \delta S_D^\circ - \alpha S_A^\circ - \beta S_B^\circ$$

ตัวอย่าง

จงคำนวณ ΔS° สำหรับ $Zn_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \leftrightarrow ZnO_{(s)}$

$$\Delta S^\circ = S_{ZnO}^\circ - S_{Zn}^\circ - \frac{1}{2} S_{O_2}^\circ$$

$$= 43.64 - 41.63 - (0.5)(205.03)$$

$$= -100.5 JK^{-1}$$

Calculation of ΔG° Values

คำนวณ ΔG° สำหรับ



ต้องคำนวณ ΔH°_{298}

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(N_2O_4, g) - 2\Delta H_f^\circ(NO_2, g)$$

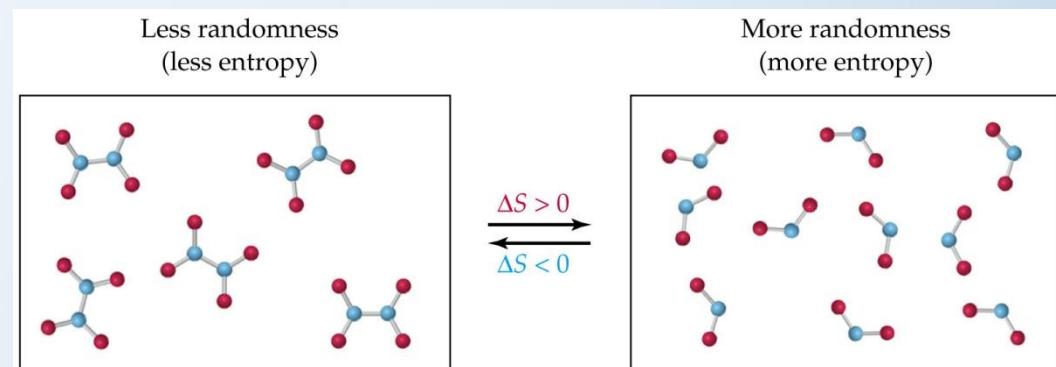
$$= 9.16 - 2(33.18)$$

$$= -57.20 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S_{N_2O_2}^\circ - 2S_{NO_2}^\circ$$

$$= 304.18 - 2(239.95)$$

$$= -175.72 \text{ J K}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$= -57.20 - (298.15)(-175.72 \times 10^{-3})$$

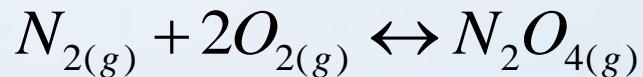
$$= -4.81 \text{ kJ}$$

ปฏิกิริยานี้เกิดไปทางขวาได้เอง ที่ 25°C , 1 atm

Free Energies of Formation, ΔG_f°

คือสภาวะที่ 1 mol ของสารประกอบถูกทำให้เกิดขึ้นจากธาตุในสภาวะมาตรฐาน

ตัวอย่าง



$$\Delta H_f^\circ(N_2O_4, g) = 9.16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ(N_2O_4, g) &= S_{N_2O_4}^\circ - S_{N_2}^\circ - 2S_{O_2}^\circ \\ &= 304.18 - 191.50 - 2(205.03) \\ &= -297.38 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ(N_2O_4) &= 9.16 - (298.15)(-297.38 \times 10^{-3}) \\ &= 97.82 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Standard Free Energies of Formation for Some Common Substances at 25°C

Substance	Formula	ΔG°_f (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔG°_f (kJ/mol)			
Gases								
Acetylene	C ₂ H ₂	209.2	Acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	-390			
Ammonia	NH ₃	-16.5	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	-174.9			
Carbon dioxide	CO ₂	-394.4	Methanol	CH ₃ OH	-166.4			
Carbon monoxide	CO	-137.2	Water	H ₂ O	-237.2			
Ethylene	C ₂ H ₄	68.1	Solids					
Hydrogen	H ₂	0	Calcium carbonate	CaCO ₃	-1128.8			
Methane	CH ₄	-50.8	Calcium oxide	CaO	-604.0			
Nitrogen	N ₂	0	Diamond	C	2.9			
Nitrogen dioxide	NO ₂	51.3	Graphite	C	0			
Dinitrogen tetroxide	N ₂ O ₄	97.8	Iron(III) oxide	Fe ₂ O ₃	-742.2			

From the following data at 25°C, calculate ΔG° for the reaction



	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	-74.81	0.00	-393.51	-285.83
S°(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	186.15	205.03	213.63	69.91

If an ideal gas is expanded at constant temperature, which of the following is true?

- (a) $\Delta U > 0$ and $\Delta S > 0$
- (b) $\Delta U = 0$ and $\Delta S = 0$
- (c) $\Delta U = 0$ and $\Delta S < 0$
- (d) $\Delta U < 0$ and $\Delta S > 0$
- (e) $\Delta U = 0$ and $\Delta S > 0$

For the reaction $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ at $100^\circ C$ and 1 atm pressure, which of the following is true?

- (a) $\Delta H = 0$
- (b) $\Delta S = 0$
- (c) $\Delta H = \Delta U$
- (d) $\Delta H = T\Delta S$
- (e) $\Delta H = \Delta G$

For which of the following reactions is $\Delta S^\circ < 0$?

- (a) $NH_4Cl(s) \leftrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
- (b) $2NO_2(g) \leftrightarrow N_2(g) + 2O_2(g)$
- (c) $2IBr(g) \leftrightarrow I_2(s) + Br_2(l)$
- (d) $(NH_4)_2CO_3(s) \leftrightarrow 2NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$
- (e) $C_6H_6(s) \leftrightarrow C_6H_6(l)$

พลังงานอิสระของกิบส์และสมดุลเคมี

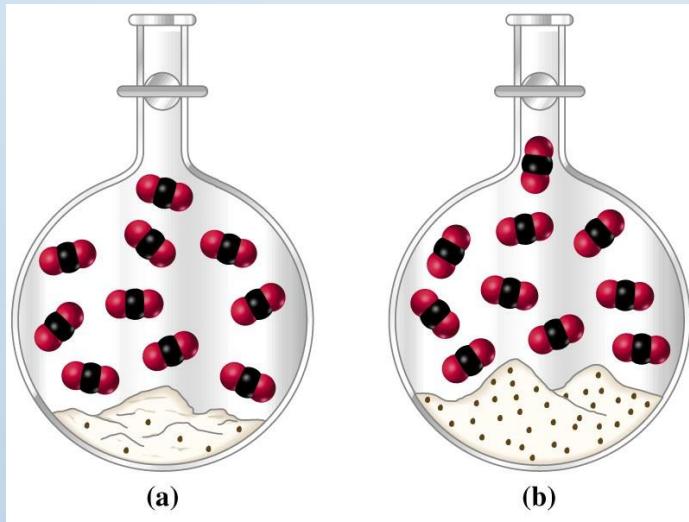
(Free Energy and Equilibrium Constants)

$\Delta G < 0$ ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เอง

$\Delta G = 0$ ระบบอยู่ในภาวะสมดุล

$\Delta G > 0$ ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงเองไม่ได้

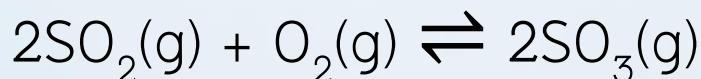
Burnt Lime



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

The Equilibrium Constant



$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{RT}\right)} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} RT$$

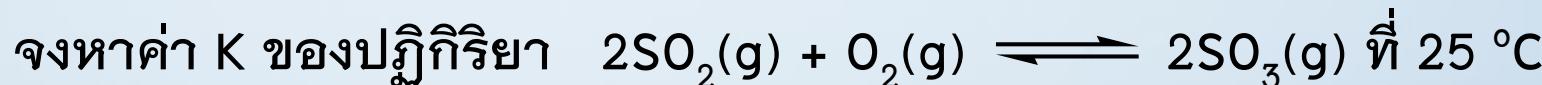
$$K_c = K_p RT \quad K_p = K_c / RT$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad R = 0.0821 \text{ L atm/K mol}$$



ที่สภาวะเดียว $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

ที่สมดุล $\Delta G = 0$ และ $Q = K \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303RT \log K$



Standard Free Energies
of Formation (kJ/mole)

Compound	ΔG_f°
$O_2 (g)$	0.0
$SO_2 (g)$	-300
$SO_3 (g)$	-371

$$\Delta G^\circ = 2(-371) - 2(-300) = -142 \text{ kJ}$$

$$\log K = \frac{-142000}{-2.303(8.314)298} = 24.88$$

$$K = 7.58 \times 10^{24}$$

ΔG° and K_{eq} as Functions of Temperature

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{T\Delta S^\circ}{RT}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right)$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Temperature Dependence of K

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\text{slope} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$$-\Delta H^\circ = R \times \text{slope}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.2 \times 10^4 \text{ K} \\ &= -1.8 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

