

บทที่ 9

เทอร์โมไดนามิกส์เคมี

http://www.science.mju.ac.th/chemistry/staffs/p_kunthadee.htm

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

เทอร์โมไดนามิกส์เคมี

หลักการของเทอร์โมไดนามิกส์เคมี

1) หลักการของเทอร์โมไดนามิกส์เคมี

- เทอร์โมไดนามิกส์ → มาจาก เทอร์โม (thermo) / เทอร์ม (therm) = ความร้อน
ไดนามิกส์ (dynamics) = กำลังงาน

- เทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics) = วิทยาศาสตร์ที่ว่าด้วยเรื่องความร้อนและกฎต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปพลังงาน เช่น การเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานกล หรือ พลังงานไฟฟ้า เป็นต้น

- ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมี ภายใต้อุณหภูมิหนึ่งๆ ได้ แต่ไม่สามารถบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้

- เทอร์โมไดนามิกส์ → บอกให้ทราบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หรือไม่

จลนศาสตร์เคมี → บอกให้ทราบว่าปฏิกิริยาเกิดช้า-เร็วเพียงใด

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

หลักการของเทอร์โมไดนามิกส์เคมี

- เทอร์โมไดนามิกส์มีหลักสำคัญ 2 ข้อ คือ
 - 1) พลังงานไม่เกิดขึ้นใหม่ และไม่สูญหายไปแต่เปลี่ยนรูปได้
 - 2) ระบบพยายามเข้าสู่สภาวะสมดุลเสมอ

2) นิยามที่สำคัญ

1. ระบบและสิ่งแวดล้อม

- ระบบ (system) → สิ่งที่ต้องการศึกษา
- สิ่งแวดล้อม (surroundings) → ส่วนอื่นที่เหลือนอกจากสิ่งที่ต้องการศึกษา
- ระบบจำแนกออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

ระบบเปิด (open system) ได้แก่ ระบบที่แลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและมวลสารกับสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำร้อนในภาชนะเปิดฝาเมื่อเวลาผ่านไปความร้อนและมวลสารจะลดลงเนื่องจากการถ่ายเทกับสิ่งแวดล้อม

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
อ.ดร. เพชรลดา กิ่งทาดิ

3

นิยามที่สำคัญ

ระบบปิด (closed system) ได้แก่ ระบบที่แลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อม แต่ไม่มีการแลกเปลี่ยนมวลสาร เช่น น้ำร้อนในภาชนะที่มีฝาปิด เมื่อเวลาผ่านไปความร้อนจะลดลง ในขณะที่มวลสารมีเท่าเดิมไม่เปลี่ยนแปลง

ระบบเอกเทศ (isolated system) ได้แก่ ระบบที่ไม่เกิดการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและมวลสารกับสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำร้อนในภาชนะที่มีฝาปิดและหุ้มด้วยฉนวน เมื่อเวลาผ่านไปทั้งความร้อนและมวลสารยังคงเท่าเดิมไม่เปลี่ยนแปลง

2. สภาวะและฟังก์ชันสภาวะ

- การศึกษาระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์ จะต้องมีการกำหนด **สภาวะ (state)** ของระบบ เช่น ความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร
- สภาวะทางเทอร์โมไดนามิกส์ พิจารณาที่ **สภาวะสมดุล**
- ปริมาณต่างๆ ที่ใช้ออกสภาวะของระบบ = **ฟังก์ชันสภาวะ (state function)** หรือ **ตัวแปรสภาวะ (state variable)**

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
อ.ดร. เพชรลดา กิ่งทาดิ

4

นิยามที่สำคัญ

- ฟังก์ชันสถานะ (state function) มีลักษณะดังนี้

(1) เมื่อกำหนดค่าของฟังก์ชันสถานะอย่างน้อย 2 ฟังก์ชัน จะทราบค่าฟังก์ชันสถานะอื่นๆ ของระบบโดยอัตโนมัติ

เช่น สูตร $T = PV/nR$ ฟังก์ชันสถานะได้แก่ T, P, V, n (R เป็นค่าคงที่)

ถ้าทราบค่าความดัน (P) และปริมาตรต่อโมล (V/n) ของแก๊สสมบูรณ์แบบ \rightarrow หาค่าอุณหภูมิ (T) ได้จากสูตร

(2) การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันสถานะขึ้นอยู่กับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายของระบบ โดยไม่ขึ้นอยู่กับวิธีการเปลี่ยนแปลงจากสถานะเริ่มต้นไปยังสถานะสุดท้าย

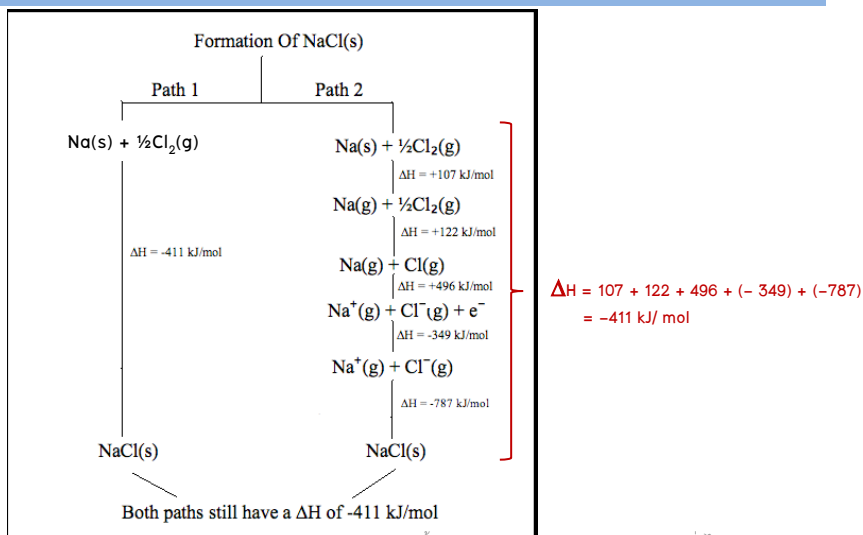
ตัวอย่างเช่น กระบวนการเกิด NaCl (s) \rightarrow มี 2 เส้นทาง (paths) แต่พบว่าสุดท้ายมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH) เท่ากัน ดังรูป

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กิ่งทาดิ

5

นิยามที่สำคัญ



เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กิ่งทาดิ

6

นิยามที่สำคัญ

3. งาน (work)

- งาน (w) \rightarrow ผลคูณระหว่างแรงที่กระทำต่อวัตถุ (f) กับระยะทางการเคลื่อนที่ของวัตถุในแนวแรง (l)

$$w = f \times l \quad (9.1)$$

- เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊ส (ระบบ) เนื่องจากแรงดันภายนอก

\rightarrow แก๊สจะขยายตัวต้านแรงดันภายนอก ทำให้งานมีค่าเป็นลบ เขียนสมการได้เป็น

$$w = - (f_{\text{ext}} \times l) \quad (9.2)$$

- จากสมการ 9.2, ถ้าระบบคือแก๊สในกระบอกสูบ งานจะเกิดได้ 2 ลักษณะ คือ

(1) งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม หรือ งานการขยายตัว \rightarrow แก๊สจะขยายตัวทำให้ระบบมีปริมาตรเพิ่มขึ้น

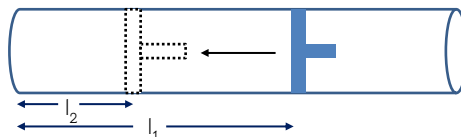
(2) งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ หรือ งานการอัดตัว \rightarrow ใช้แรงภายนอกดันกระบอกสูบทำให้ระบบมีปริมาตรลดลง

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรดา กิ่งทาดิ

7

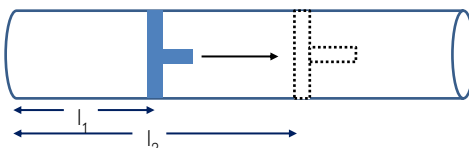
นิยามที่สำคัญ



- จากรูป แรงจากภายนอก (f_{ext}) ทำให้ปริมาตรแก๊สในกระบอกสูบเปลี่ยนจากระยะ $l_1 \rightarrow l_2$

งานที่เกิดขึ้นคือ $w = - f_{\text{ext}} (l_2 - l_1) \quad (9.3)$

จะเห็นว่า $l_2 < l_1 \rightarrow w$ มีค่าเป็น + (งานการอัดตัว)



- กรณีนี้ แก๊สขยายตัวจากปริมาตรที่ระยะ $l_1 \rightarrow l_2$

จะเห็นว่า $l_2 > l_1 \rightarrow w$ มีค่าเป็น - (งานการขยายตัว)

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรดา กิ่งทาดิ

8

นิยามที่สำคัญ

- ถ้าให้ A = พื้นที่หน้าตัดของกระบอกสูบ

ปริมาตรที่ระยะทาง l_1 และ l_2 จะหาได้จาก $V =$ พื้นที่หน้าตัด \times ระยะทาง

$$\text{ดังนั้น } V_1 = A l_1 \text{ และ } V_2 = A l_2$$

จากสมการ (9.3),

$$w = -f_{\text{ext}} (l_2 - l_1)$$

$$w = -\frac{f_{\text{ext}} (A l_2 - A l_1)}{A}$$

$$w = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) \quad (9.4)$$

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

เมื่อ $P_{\text{ext}} =$ ความดันภายนอก $= f_{\text{ext}} / A$

$V_1 =$ ปริมาตรของแก๊สในกระบอกสูบก่อนการเปลี่ยนแปลง $= A l_1$

$V_2 =$ ปริมาตรของแก๊สในกระบอกสูบหลังการเปลี่ยนแปลง $= A l_2$

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

9

นิยามที่สำคัญ

- ในกรณีที่ความดันภายนอก (P_{ext}) มีค่าไม่คงที่ขณะที่ปริมาตรของระบบกำลังเปลี่ยนแปลง คำนวณได้จากสูตร

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

3) กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

- กล่าวว่า “ในกระบวนการใดๆ พลังงานอาจเปลี่ยนแปลงได้ แต่จะไม่สูญหายหรือเกิดขึ้นใหม่”

- ถ้ากำหนด ความร้อนที่ให้แก่ระบบ $= q$ (มีค่าเป็นบวก)

ความร้อนที่ระบบคายออกมา $= q$ (มีค่าเป็นลบ)

งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม $= w$ (มีค่าเป็นลบ) เช่น งานการขยายตัว

งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ $= w$ (มีค่าเป็นบวก) เช่น งานการอัดตัว

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

10

กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

- เขียนความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานได้ดังนี้

$$\Delta E = q + w \quad (9.5)$$

ในสภาวะระบบปิด \rightarrow ปริมาตรคงที่ ($\Delta V = 0$)

งานที่ระบบทำมีค่าดังนี้ $w = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}} (0) = 0$

แทนค่าในสมการ (9.5) จะได้ $\Delta E = q + 0 = q$

ค่า q ที่ได้อยู่ในสภาวะที่ปริมาตรคงที่ \rightarrow จะเรียกว่า q_v

นั่นคือ $\Delta E = q_v$ (เมื่อเป็นระบบปิด, $\Delta V = 0$)

- การหาค่า q หาได้ 3 วิธี ดังนี้

1. หากจาก สูตร $\Delta E = q + w$ (โดย $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$ และส่วนใหญ่มักเป็นงานที่เกิดจากการขยายตัว)

2. ในสภาวะระบบปิด ปริมาตรจะคงที่ ($\Delta V = 0$) จะหาค่า q จาก $\Delta E = q_v$

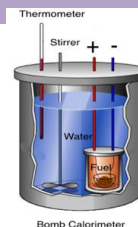
เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

11

กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

3. ในห้องปฏิบัติการ สามารถหาค่า q ได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า บอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)



4) เอนทัลปี

- ในทางปฏิบัติ การหาค่า q ไม่ค่อยนิยมใช้บอมบ์แคลอริมิเตอร์เพราะมีราคาแพง แต่จะใช้แคลอริมิเตอร์ธรรมดาแทน ซึ่งต้องจำกัดให้ความดันคงที่ เรียกว่า q_p

- จะนิยามฟังก์ชัน q_p ว่า **เอนทัลปี (enthalpy)**, ใช้สัญลักษณ์เป็น H

$$\Delta H = q_p \quad (\text{ที่ความดันคงที่}) \quad \text{เอนทัลปีเป็นภาษากรีกแปลว่า อบอุ่น (warm)}$$

- สรุปว่า **เอนทัลปีของปฏิกิริยาใดๆ มีค่าเท่ากับ ปริมาณความร้อนของการเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ความดันคงที่สำหรับสารจำนวน 1 mol**

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

12

เอนทัลปี

- **เอนทัลปีของการเกิด** (enthalpy of formation, ΔH_f^0) ของสารใด หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีในปฏิกิริยาการเกิดสารนั้น 1 mol จากธาตุและองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน

$$\text{โดย } \Delta H_f^0 = \sum (\Delta H_f^0)_{\text{prod.}} - \sum (\Delta H_f^0)_{\text{react.}}$$

ตัวอย่าง 9.1 เมื่อนำฟลูออโรคลอโรมีเทน (CH_2FCl) ที่บริสุทธิ์หนัก 100 กรัม มาเผาในแคลอรีมิเตอร์ธรรมดา ปรากฏว่าแคลอรีมิเตอร์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 173 K เป็น 200 K ถ้าเดิมแคลอรีมิเตอร์มีความร้อนเท่ากับ $1,500 \text{ J K}^{-1}$ จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยานี้

วิธีทำ หลังจากปฏิกิริยา อุณหภูมิของแคลอรีมิเตอร์เปลี่ยนแปลง = $200 \text{ K} - 173 \text{ K} = 27 \text{ K}$
 อุณหภูมิแคลอรีมิเตอร์ 1 K มีความร้อนเท่ากับ $1,500 \text{ J}$

$$\text{ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลง } 27 \text{ K} \text{ คิดเป็นความร้อนเท่ากับ } \frac{1,500 \text{ J} \times 27 \text{ K}}{1 \text{ K}} = 40,500 \text{ J}$$

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
 อ.ดร. เพชรดา กิ่งชาติ

13

เอนทัลปี

- หากการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของสารจากปริมาณความร้อนที่เกิดจากสารจำนวน 1 mol CH_2FCl หนัก 100 g มีปริมาณความร้อนเกิดขึ้น $40,500 \text{ J}$

$$\text{ถ้า } \text{CH}_2\text{FCl} \text{ หนัก } 68 \text{ g (1 mol)} \text{ มีปริมาณความร้อนเกิดขึ้น} = \frac{40,500 \text{ J} \times 68 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 27,540 \text{ J} = q_p$$

$$\text{จาก } \Delta H = q_p$$

ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยานี้เท่ากับ $27,540 \text{ J mol}^{-1}$

5) เอนโทรปี

- ในธรรมชาติ ระบบมีแนวโน้มจะเปลี่ยนแปลงไปสู่ความไม่เป็นระเบียบ เช่น

เมื่อตั้งทิ้งไว้ น้ำแข็ง \rightarrow น้ำ \rightarrow ไอน้ำ

(โมเลกุลชิดกันเป็นระเบียบ \rightarrow โมเลกุลอยู่ห่างกัน ไม่เป็นระเบียบ)

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
 อ.ดร. เพชรดา กิ่งชาติ

14

เอนโทรปี

- ความไม่เป็นระเบียบที่เพิ่มขึ้นไม่สามารถวัดออกมาเป็นหน่วยใดๆ ได้
- นักวิทยาศาสตร์กำหนดฟังก์ชัน **เอนโทรปี (entropy, S)** แทน ความไม่เป็นระเบียบของระบบใด ๆ (เอนโทรปี มาจากภาษากรีกว่า trope = การเปลี่ยนแปลง)
- การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) คำนวณได้จาก ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ผันกลับได้เท่านั้น

เมื่อ q_{rev} = ความร้อนที่เปลี่ยนไปของกระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (9.6)$$

โดยที่ $q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ (9.7)

ดังนั้น $\Delta S = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ (มีหน่วยเป็น JK^{-1}) (9.8)

- จะเห็นว่าถ้าแก๊สขยายตัว ($V_2 > V_1$) ที่ T คงที่ $\rightarrow \Delta S = +$ (เอนโทรปีของระบบเพิ่มขึ้น)

ถ้าแก๊สหดตัว ($V_2 < V_1$) $\rightarrow \Delta S = -$

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กิ่งทาดิ

15

เอนโทรปี

ตัวอย่าง 9.2 เมื่ออุณหภูมิคงที่ แก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบจำนวน 5 mol ขยายตัวจากปริมาตร 10 m^3 ไปเป็น 50 m^3 โดยกระบวนการผันกลับได้ จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของแก๊สฮีเลียม

วิธีทำ เนื่องจากเป็นกระบวนการผันกลับได้ และอุณหภูมิคงที่

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \frac{50 \text{ m}^3}{10 \text{ m}^3} \\ &= 66.886 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของแก๊สฮีเลียมเท่ากับ 66.886 JK^{-1}

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กิ่งทาดิ

16

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

6) กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

- เอนโทรปีเป็นฟังก์ชันหนึ่งที่มีส่วนในการระบุทิศทางของปฏิกิริยา โดย

กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและไม่ผันกลับ, $\Delta S_{\text{tot}} > 0$

กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและผันกลับได้, $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

กระบวนการที่เกิดขึ้นเองไม่ได้, $\Delta S_{\text{tot}} < 0$

เมื่อ $\Delta S_{\text{tot}} =$ ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อม

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \quad (9.9)$$

จากการหาค่า ΔS_{sys} และ ΔS_{surr} จะสามารถหาค่า ΔS_{tot} และทำนายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงหรือปฏิกิริยาหนึ่งๆ เกิดขึ้นเองได้หรือไม่

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรสุดา กิ่งทาดิ

17

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

ตัวอย่าง 9.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ด้วยแสงเกิดขึ้นดังสมการ



ที่สภาวะมาตรฐาน ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เองหรือไม่

กำหนดค่าที่สภาวะมาตรฐานของ ΔH_f° และ S° ของสารแต่ละตัว ดังนี้

สาร	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1,273	212
O ₂ (g)	0	205
CO ₂ (g)	-393	214
H ₂ O (l)	-285	70

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรสุดา กิ่งทาดิ

18

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

วิธีทำ $\Delta S_{\text{sys}}^0 = [S^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6 S^0(\text{O}_2, \text{g})] - [6 S^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$
 $= 212 + 6(205) - 6(214) - 6(70) = -262 \text{ J K}^{-1}$

ΔS_{surr}^0 สามารถหาได้จากการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH) ของระบบระหว่างสถานะเริ่มต้น และสถานะสุดท้าย $\rightarrow \Delta S_{\text{surr}}^0 = q_{\text{surr}} / T = \Delta H_{\text{surr}}^0 / T = -\Delta H_f^0 / T$

จาก $\Delta H_f^0 = \sum (\Delta H_f^0)_{\text{prod.}} - \sum (\Delta H_f^0)_{\text{react.}}$

$$\Delta H_f^0 = [\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6 \Delta H_f^0(\text{O}_2, \text{g})] - [6 \Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$$

$$= -1,273 + 6(0) - 6(-393) - 6(-285) = 2,795 \text{ kJ}$$

แสดงว่า ระบบรับความร้อน 2,795 kJ (มีค่าเป็น +)

หมายความว่า สิ่งแวดล้อมคายความร้อนให้แก่ระบบ = -2,795 kJ

ดังนั้น $\Delta S_{\text{surr}}^0 = \frac{-2,795 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = -9.3979 \text{ kJ K}^{-1} = -9,398 \text{ J K}^{-1}$

(สภาวะมาตรฐาน = 25°C หรือ 298 K)

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
อ.ดร. เพชรลดา กิ่งหาดี

19

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta S_{\text{tot}}^0 = \Delta S_{\text{sys}}^0 + \Delta S_{\text{surr}}^0$$

$$= -262 \text{ J K}^{-1} + (-9,398) \text{ J K}^{-1}$$

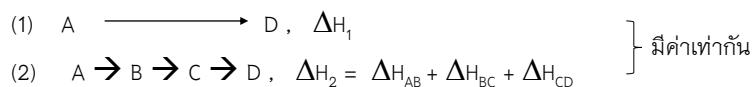
$$= -9,640 \text{ J K}^{-1}$$

จะเห็นว่า $\Delta S_{\text{tot}} < 0$ แสดงว่า ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเองไม่ได้

7) กฎของเฮสส์ (Hess's law)

- กล่าวไว้ว่า “ผลรวมของเอนทัลปีของระบบเคมีที่เปลี่ยนไปย่อมมีค่าคงตัว ไม่ว่าจะปฏิกิริยาเกิดขึ้นขั้นเดียวหรือหลายขั้น”

- ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนแปลงของระบบจาก A ไปยัง D อาจไปได้ 2 ทาง คือ



เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป
อ.ดร. เพชรลดา กิ่งหาดี

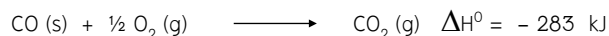
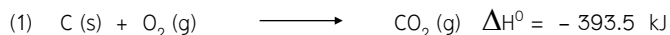
20

กฎของเฮสส์

- กฎของเฮสส์มีประโยชน์หลายด้าน โดยเฉพาะการหาความร้อนของปฏิกิริยา ซึ่งวัดได้ยากหรือไม่อาจวัดได้โดยตรงในห้องทดลอง
- ในปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอน ถ้าทราบค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีรวมและการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีในขั้นตอนส่วนใหญ่ ก็สามารถคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีในขั้นตอนที่ไม่ทราบค่าได้

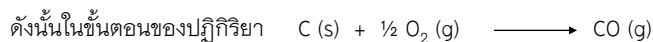
กฎของเฮสส์

ตัวอย่าง 9.4 ปฏิกิริยาการเกิด CO_2 มีได้สองทาง ดังนี้



จงหา ΔH° ในขั้นตอนที่ไม่ทราบค่า

วิธีทำ ตามกฎของเฮสส์ ถึงแม้ทางที่ (2) จะเกิดได้สองขั้นตอน แต่ผลรวมของ ΔH° จะเท่ากับ ΔH° ของปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวในทางที่ (1)



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

ตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติม

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

เมื่อกำหนดให้ $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta H_f = -393.5 \text{ kJ/mol}$

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

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

วิธีทำ จากกฎของเฮสส์ ΔH ของปฏิกิริยา หาได้จากผลรวมของ ΔH_f ของปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้นตอน

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

1) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta H_f = -393.5 \text{ kJ/mol}$

2) $2 \text{S}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_2(\text{g}); \Delta H_f = 2(-296.8) = -593.6 \text{ kJ/mol}$ (นำค่า $\Delta H_f \times 2$)

3) $\text{CS}_2(\text{l}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2 \text{S}(\text{s}); \Delta H_f = -87.9 \text{ kJ/mol}$ (กลับสมการ เครื่องหมายตรงกันข้าม)

ปฏิกิริยารวม: $\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g});$

$\Delta H = -393.5 + (-593.6) + (-87.9) \text{ kJ/mol} = -1,075 \text{ kJ/mol}$

เนื้อหาประกอบการสอน รายวิชา คม 100 เคมีทั่วไป

อ.ดร. เพชรลดา กิ่งหาดี

23