

เคมีเชิงฟิสิกส์

สุวิมล เรืองศรี

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

2555

เคมีเชิงฟิสิกส์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุวิมล เรืองศรี
วท.ด. (เคมี)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

2555

คำนำ

ตำราเคมีเชิงฟิสิกส์เล่มนี้ จัดทำขึ้นเพื่อให้ผู้เรียนมีความรู้ความเข้าใจในรายวิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ซึ่งได้แบ่งเนื้อหาออกเป็น 6 หัวข้อเรื่อง ประกอบด้วย บทนำ ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ อุณหเคมี กฎข้อที่สองและสามของอุณหพลศาสตร์ ภูมิภาคและสมดุลระหว่างภูมิภาค และบทปฏิบัติการ

ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าตำราเล่มนี้ จะเป็นประโยชน์ต่อการเรียนการสอนของอาจารย์และนักศึกษา หากมีข้อเสนอแนะใด ๆ ขอน้อมรับไว้ด้วยความยินดี และขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

สุวิมล เรืองศรี

บทที่ 1

บทนำ

สสารในธรรมชาติมี 3 สถานะ คือ แก๊ส ของเหลว และของแข็ง ซึ่งมีสมบัติแตกต่างกันไป สำหรับแก๊สนั้นจะมีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคน้อยกว่าสสารอีก 2 สถานะ สมบัติทางกายภาพส่วนใหญ่จะขึ้นกับ ปริมาตร อุณหภูมิ ความดัน รวมทั้งจำนวนโมลของแก๊สนั้น ๆ ในบทนี้จะศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่กล่าวมาแล้ว เพื่ออธิบายถึงพฤติกรรมของแก๊ส

1.1 สมบัติทั่วไปของแก๊ส

สมบัติโดยทั่วไปของแก๊สขึ้นกับปริมาตร (V) อุณหภูมิ (T) ความดัน (P) รวมทั้งจำนวนโมลของแก๊ส (n) จากการศึกษาพบว่า แก๊สมีสมบัติที่แตกต่างจากของแข็งและของเหลวคือ มีลักษณะโปร่งใส (transparent) สามารถมองผ่านได้ มีความหนาแน่นต่ำ อนุภาคอยู่ห่างกันทำให้เกิดการแพร่กระจายได้เร็ว รูปร่างและปริมาตรของแก๊ส ขึ้นอยู่กับภาชนะที่บรรจุ และปริมาตรของแก๊สจะเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง (วิโรจน์ ปิยวัชรพันธุ์, 2540, หน้า 1-3) จากสมบัติข้างต้น สามารถเขียนสมการสถานะ (equation of state) เพื่อระบุความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$V = V(P, T, n)$$

ซึ่งหมายความว่า ปริมาตรเป็นฟังก์ชันของความดัน อุณหภูมิ และจำนวนโมลของสาร โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปตามความดัน อุณหภูมิ และจำนวนโมลของแก๊สนั้น

1.1.1 ปริมาตร

เนื่องจากปริมาตรของแก๊ส ขึ้นอยู่กับภาชนะที่บรรจุ หน่วยของปริมาตรจึงขึ้นกับปริมาตรที่บรรจุนั้น ๆ หน่วยที่นิยมใช้คือ ลิตร (L) มิลลิลิตร (ml) ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm³) ลูกบาศก์เดซิเมตร (dm³) แต่ตามข้อกำหนดของเอสไอ (international system of units, SI) หน่วยของปริมาตรที่ใช้ คือ ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm³) และลูกบาศก์เดซิเมตร (dm³) โดยที่แต่ละหน่วยมีความสัมพันธ์กัน ดังนี้

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

1.1.2 อุณหภูมิ

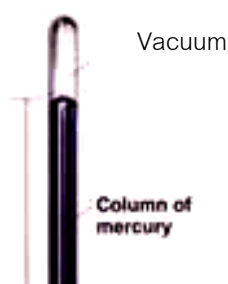
อุณหภูมิ เป็นหน่วยที่ใช้วัดระดับความร้อนของระบบโดยเครื่องมือที่เรียกว่า เทอร์มอมิเตอร์ (thermometer) หรือเทอร์มอคัปเปิล (thermocouple) มาตรฐานที่ใช้บอกระดับอุณหภูมิมีทั้ง เซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) ฟาเรนไฮต์ ($^{\circ}\text{F}$) และเคลวิน (K) ในการศึกษาเกี่ยวกับแก๊ส และ อุณหพลศาสตร์ หน่วยของอุณหภูมิที่ใช้ คือ เคลวิน ซึ่งเป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) และมีความสัมพันธ์กับหน่วยเซลเซียส ดังนี้

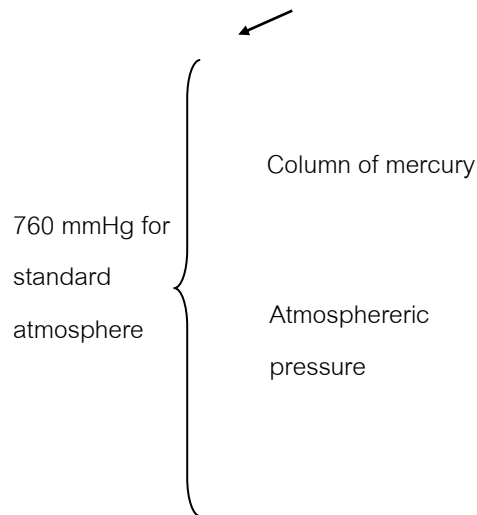
$$\text{K} = 273.15 + ^{\circ}\text{C}$$

1.1.3 ความดัน

ความดัน (pressure) คือ แรงต่อหน่วยพื้นที่ การวัดความดันทำได้โดยใช้ เครื่องมือที่เรียกว่า บารอมิเตอร์ (barometer) ดังภาพที่ 1.1 ซึ่งประกอบด้วยหลอดแก้วยาวบรรจุด้วยปรอทจนเต็ม แล้วนำไปคว่ำลงในอ่างบรรจุปรอท

จากการทดลองพบว่า ปรอทในหลอดแก้วจะลดลงเพียงบางส่วน โดยปรอทในหลอดแก้ว จะไหลออกจนกระทั่งความดันที่เกิดจากความสูงของปรอท (h มีหน่วยเป็น มิลลิเมตร ปรอท, mmHg) มีค่าเท่ากับความดันภายนอก ซึ่งเป็นความดันของบรรยากาศที่ดันอยู่บนผิวของ ปรอทในอ่างนั่นเอง ในการวัดความดันได้กำหนดระดับมาตรฐาน (standard atmospheric pressure, atm) โดยกำหนดให้ความสูงของปรอทที่ประมาณ 760 mmHg ที่ระดับน้ำทะเล ณ อุณหภูมิ 0°C เป็นระดับมาตรฐานซึ่งค่าที่ได้นี้จะขึ้นกับตำแหน่งที่ทำการทดลองวัดความสูงด้วย นั่นคือในพื้นที่สูง ค่าความดันจะต่ำกว่า 1 atm เช่น ที่ความสูง 4250 m ความสูงของปรอทมีค่า 480 mmHg หรือ 0.63 atm เป็นต้น (Kask & Rawn, 1993, p. 373) ในส่วนที่เป็นช่องว่างเหนือปรอทในหลอดแก้ว ถือว่าเกือบจะไม่มี ความดัน เสมือนอยู่ในภาวะสุญญากาศ ทั้งนี้เนื่องจาก ปรอทมีความดันไอสูงมากที่อุณหภูมิกปกติ จึงไม่พบอะตอมของปรอทในสถานะแก๊สอยู่เลย บางครั้งเรียกภาวะนี้ว่า ภาวะสุญญากาศทอริเซลเลียน (Torricellian vacuum) เพื่อเป็นเกียรติแก่ ทอริเซลลี (Evangelista Toricelli) นักฟิสิกส์ชาวอิตาลี ผู้สร้างบารอมิเตอร์



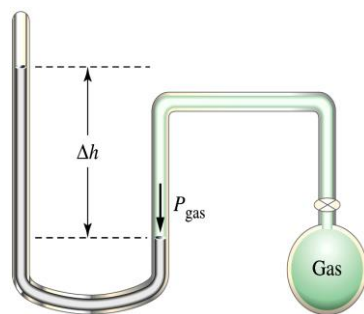


ภาพที่ 1.1 บารอมิเตอร์

ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 474)

การวัดความดันของแก๊สที่เกิดขึ้นในระบบปิด สามารถวัดได้โดยใช้แมนอมิเตอร์ (manometer) ซึ่งประกอบด้วยท่อรูปตัวเจ (J-tube) ภายในบรรจุของเหลวซึ่งระเหยได้ยากเช่นปรอท หรือน้ำมันซิลิโคน (silicone oil) ถ้าเป็นแมนอมิเตอร์ระบบปิด ดังภาพที่ 1.2 ค่าความดันสามารถหาได้โดยตรงจากระดับความสูงของของเหลวในหลอด นั่นคือ

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{Hg}}$$



ภาพที่ 1.2 แมนอมิเตอร์ระบบปิด

ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, p. 185)

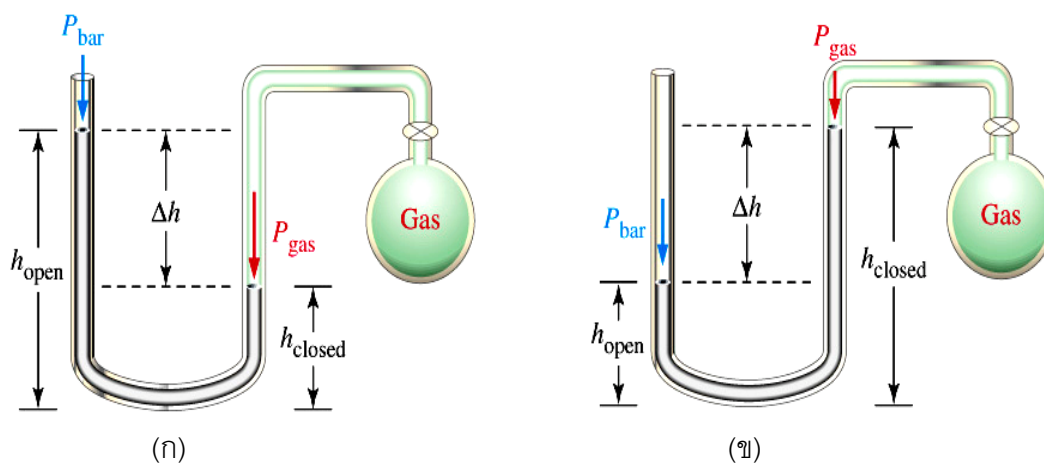
สำหรับแมนอมิเตอร์ระบบเปิด ปลายท่อด้านหนึ่งจะต่อกับระบบที่ต้องการวัดความดัน ดังภาพที่ 1.3 (ก) และ (ข) ค่าความดันหาได้จากการเปรียบเทียบความสูงระหว่างระดับของเหลวในหลอดทั้งสอง กับความดันบรรยากาศ นั่นคือ

ในกรณีที่ $P_{\text{gas}} > P_{\text{atm}}$ (ภาพที่ 1.3 (ก))

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{Hg}}$$

ในกรณีที่ $P_{\text{gas}} < P_{\text{atm}}$ (ภาพที่ 1.3 (ข))

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$



ภาพที่ 1.3 การวัดความดันของแก๊ส
ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, p. 185)

หน่วยของความดัน

หน่วยต่าง ๆ ของความดัน ได้จากนิยามดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ความดัน (P)} &= \text{แรง (force, F) ต่อหน่วยพื้นที่ (area, A)} = F/A \\ &= 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \\ &= 760 \text{ torr} \\ &= 101,325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa} \\ &= 101,325 \text{ Nm}^{-2} = 1.01325 \text{ bar} \\ &= 29.92 \text{ inHg} \\ &= 14.7 \text{ lb/in}^2 = 14.7 \text{ psi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } 1 \text{ Pa} &= 1 \text{ Nm}^{-2} \\ 1 \text{ bar} &= 1 \times 10^5 \text{ Pa} \\ &= 0.98692 \text{ atm} \end{aligned}$$

การเปลี่ยนหน่วยของความสูงของของเหลวในหลอดแก้ว ให้เป็นหน่วยของความดันสามารถทำได้โดยให้หลอดแก้วบรรจุปรอท มีพื้นที่หน้าตัดของหลอดแก้วเป็น A และมีความสูงของปรอทในหลอดแก้วเป็น h

ปริมาตรของของเหลว (ปรอท); $V = Ah$

และให้ ρ เป็นความหนาแน่นของของเหลว

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$= \frac{m}{Ah}$$

$$m = \rho Ah$$

เมื่อ m คือ มวลของของเหลว

และ จาก $F = ma$

เมื่อ F คือ แรง (N)

a คือ ความเร่ง (m/s^2) สามารถใช้ g แทนได้

ในกรณีที่ทำการทดลองบนผิวโลก มีค่า 9.80665 m/s^2

นั่นคือ $F = \rho Ahg$

จากสมการ $P = \frac{F}{A}$

แทนค่า F ; $P = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh$ (1.1)

เนื่องจากที่ความดัน 1 atm ปรอทมีความสูง 760 mmHg ที่ 0°C และมีค่าความหนาแน่น 13.595 g cm^{-3} แทนค่าในสมการ (1.1);

$$\begin{aligned} P (\text{atm}) &= [(13.595 \text{ g cm}^{-3}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1})(10^2 \text{ cm m}^{-1})^3] \times \\ & \quad [(9.80665 \text{ ms}^{-2})] \times [(760 \text{ mm}) (10^{-3} \text{ m mm}^{-1})] \\ & \quad (1 \text{ N/kg m s}^{-2}) \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 1.1 จงหาความสูงของน้ำในหลอดที่เกิดจากความดัน 1 atm โดยกำหนดให้ความหนาแน่นของน้ำและปรอทที่ 0°C มีค่า 0.9987 g/cm^3 และ 13.595 g/cm^3 ตามลำดับ

วิธีทำ

ที่ความดัน 1 atm ความสูงของปรอทคือ 760 mm หรือ 0.760 m

$$\text{จาก } P_{\text{Hg}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ที่ } 1 \text{ atm}$$

$$\text{ดังนั้น } \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} g h_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(13.595 \text{ g cm}^{-3})(0.760 \text{ m})}{(0.9987 \text{ g cm}^{-3})}$$

$$= 10.346 \text{ m}$$

นั่นคือ ต้องใช้ท่อความยาวอย่างน้อยที่สุด 10.35 m สำหรับวัดความดันที่ 1 atm

1.1.4 จำนวนโมลของแก๊ส

จำนวนโมลของแก๊สเป็นปริมาณของสาร โดยมีหน่วยเป็น โมล (mol) ซึ่งมีจำนวนอนุภาคเท่ากับเลขอวอกาโดร (Avogadro's number, N_A) โดยที่

แก๊ส 1 โมล มีจำนวนอนุภาคเท่ากับ 6.02×10^{23} อนุภาค

มีปริมาตรเท่ากับ 22.414 dm^3 ที่ STP

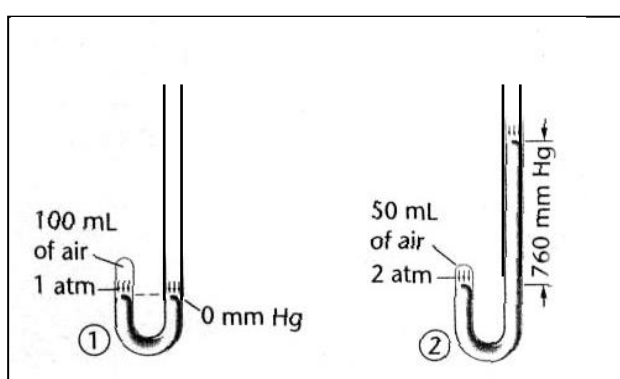
เมื่อ STP (standard temperature and pressure) เป็นสภาวะมาตรฐาน กำหนดไว้ที่ อุณหภูมิ 0°C และความดัน 1 atm (สำหรับแก๊ส)

1.2 กฎของแก๊ส

จากการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจกับสสารในสถานะแก๊ส ทำให้เกิดกฎต่าง ๆ ของแก๊สขึ้น เช่น กฎของบอยล์ กฎของชาลส์ และกฎรวมแก๊ส เป็นต้น โดยที่กฎเหล่านี้ใช้ได้กับแก๊สอุดมคติ

1.2.1 กฎของบอยล์

บอยล์ (Robert Boyle) นักเคมีชาวไอร์แลนด์ ได้ทำการทดลองร่วมกับฮุค (Robert Hooke) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและความดันของแก๊ส โดยใช้เครื่องมือดังภาพที่ 1.4



ภาพที่ 1.4 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองของบอยล์

ที่มา (Phillips, Strozak & Wistrom, 2000, p. 382)

จากภาพที่ 1.4 เมื่อเริ่มทำการทดลอง พบว่าความดันในหลอดรูปตัวเจ มีค่า 1 atm และปริมาตรของแก๊สในปลายหลอดปิดด้านซ้ายมีค่า 100 cm^3 เมื่อเติมปรอทลงในปลายหลอดด้านขวา โดยให้ปรอทมีความสูง 760 mmHg หรือมีความดันเป็น 2 เท่าของหลอดแรก พบว่าปริมาตรของแก๊สในปลายหลอดด้านซ้ายมีค่าลดลงไป 1 ใน 2 ด้วยคือ 50 cm^3 และถ้ามีการเติมปรอทให้มีความสูง 1520 mmHg หรือมีความดันเป็น 3 เท่าของหลอดแรก จะพบว่าปริมาตรของแก๊สลดลงไป 1 ใน 3 เช่นกันคือ เหลือ 33.33 cm^3 ทำให้สามารถสรุปเป็นกฎได้ว่า ที่อุณหภูมิและจำนวนโมลของแก๊สคงที่ ปริมาตรของแก๊สแปรผกผันกับความดัน นั่นคือ

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V = \frac{k}{P}$$

$$PV = k \quad \text{ที่ } T, n \text{ คงที่} \quad (1.2)$$

เมื่อ	P	คือ	ความดัน
	V	คือ	ปริมาตร
	k	คือ	ค่าคงที่
	T	คือ	อุณหภูมิ
	n	คือ	จำนวนโมลของแก๊ส

นั่นคือ ผลคูณระหว่าง P และ V จะมีค่าคงที่เสมอ เมื่อความดันที่สภาวะเริ่มแรก (initial state) P_1 มีปริมาตร V_1 เปลี่ยนเป็นสภาวะสุดท้าย (final state) ที่ความดัน P_2 และปริมาตร V_2 ผลคูณระหว่าง P และ V ของทั้งสองสภาวะจะคงที่และเท่ากับ k ดังนั้น

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (1.3)$$

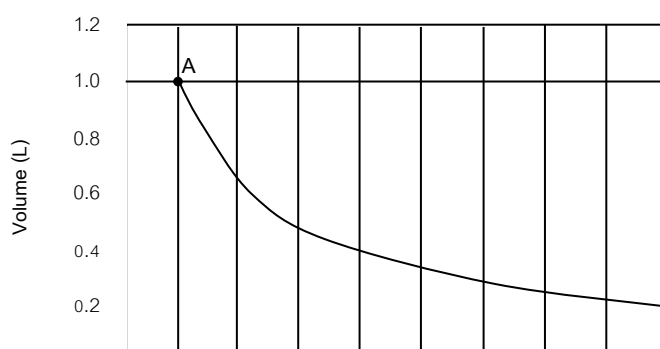
ผลการทดลองของบอยล์แสดงดังตารางที่ 1.1

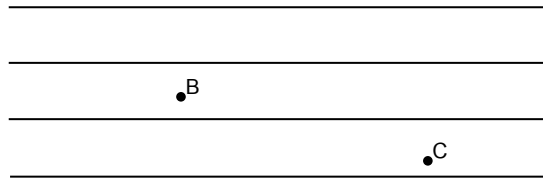
ตารางที่ 1.1 ปริมาตร ความดัน และผลคูณระหว่างปริมาตรและความดันจากการทดลองของบอยล์

การทดลองที่	ปริมาตร, V (in ³)	ความดัน, P (inHg)	PV (inHg in ³)	
			ค่าจริง	ค่าประมาณ
1	48.0	29.1	1396.8	1.40 x 10 ³
2	40.0	35.3	1412.0	1.41 x 10 ³
3	32.0	44.2	1414.4	1.41 x 10 ³
4	24.0	58.8	1396.8	1.41 x 10 ³
5	20.0	70.7	1414.0	1.41 x 10 ³
6	16.0	87.2	1395.2	1.40 x 10 ³
7	12.0	117.5	1410.0	1.41 x 10 ³

ที่มา (Zumdahl, 1995, p. 376)

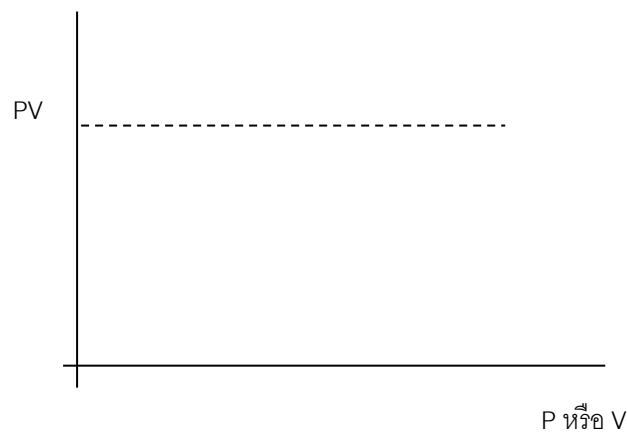
จากข้อมูลในตารางที่ 1.1 เมื่อเขียนกราฟระหว่าง P และ V จะได้กราฟไฮเพอร์โบลา (hyperbola) นั่นคือ เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาตรจะลดลง (แก๊สหดตัวตามเส้นทาง A-B-C ในภาพที่ 1.5) หรือในทางกลับกัน เมื่อลดความดันลง ปริมาตรจะเพิ่มขึ้น (แก๊สขยายตัวตามเส้นทาง C-B-A) ซึ่งลักษณะของเส้นโค้งแสดงการหดตัวหรือขยายตัวของแก๊ส พิจารณาการเปลี่ยนแปลงจากจุด A ไปจุด C ปริมาตรลดลง จาก 1.0 dm³ เป็น 0.25 dm³ (ลดลง 1 ใน 4) ส่วนความดันเพิ่มขึ้นจาก 100 kPa เป็น 400 kPa ซึ่งเพิ่มขึ้น 4 เท่าเช่นกัน





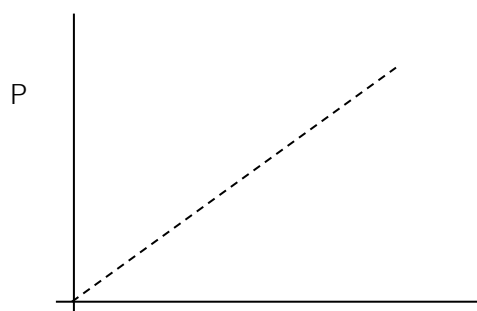
ภาพที่ 1.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่าง V และ P เมื่อ T และ n คงที่
ที่มา (Phillips, Stozak & Wistrom, 2000, p. 383)

แต่เมื่อเขียนกราฟระหว่างผลคูณของ PV กับ P (หรือ V) จะได้กราฟเส้นตรงขนานกับแกนนอน ดังภาพที่ 1.6



ภาพที่ 1.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง PV กับ P (หรือ V) เมื่อ T และ n คงที่

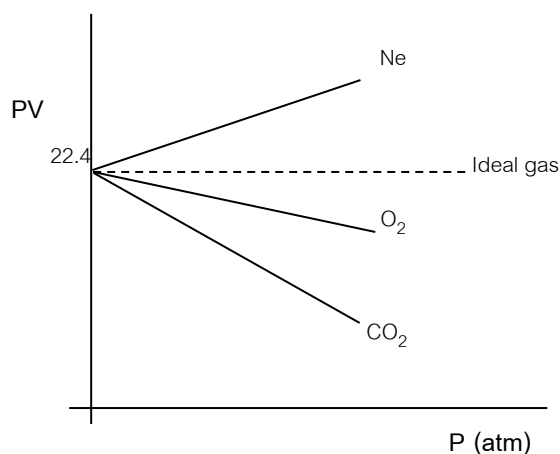
และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง P กับ $\frac{1}{V}$ จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดกำเนิด (origin) มีค่าความชัน (slope) เท่ากับค่าคงที่ (k) ดังภาพที่ 1.7



$$1/V$$

ภาพที่ 1.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ $\frac{1}{V}$ เมื่อ T และ n คงที่

สำหรับแก๊สจริง (real gas) เช่น ออกซิเจน (O_2) นีออน (Ne) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จะมีความเบี่ยงเบนจากกฎของบอยล์ไปบ้าง ภาพที่ 1.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง PV กับ P ของแก๊สดังกล่าว เมื่อทำการทดลองที่ $0^\circ C$



ภาพที่ 1.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง PV กับ P ของแก๊ส Ne, O_2 และ CO_2 ที่ $0^\circ C$ (Zumdahl, 1995, p. 139)

เส้นประ (---) แสดงผลคูณระหว่าง PV ของแก๊สอุดมคติ (ideal gas) ซึ่งมีค่าคงที่ ในขณะที่สำหรับแก๊สจริง ค่า PV มีค่าไม่คงที่ขึ้นกับความดัน แต่อาจทำให้แก๊สจริงมีค่าใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติได้ ถ้าทำการทดลองที่ความดันต่ำ ($P \cong 0$) ดังภาพที่ 1.8 นั่นคือ เมื่อความดันมีค่าใกล้ศูนย์ ค่าผลคูณระหว่าง PV ของแก๊สทุกชนิด มีค่า $22.4 \text{ dm}^3 \text{ atm}$ ซึ่งเท่ากับค่าผลคูณ PV ของแก๊สอุดมคติที่ความดันใด ๆ

ตัวอย่างที่ 1.2 บอลลูนตรวจอากาศมีความจุสูงสุด $22,000 \text{ dm}^3$ ต้องลอยขึ้นไปตรวจอากาศที่ความสูง 30 km เหนือพื้นดิน ที่ความสูงระดับนี้มีค่าความดัน 0.0125 atm จงหาว่าต้องเติมแก๊สฮีเลียมเข้าไปในบอลลูนปริมาตรเท่าไร

วิธีทำ จากกฎของบอยล์ ทำให้ทราบว่าปริมาตร และความดันแปรผกผันกัน เมื่อความดันลดลงจาก 1 atm เป็น 0.0125 atm ที่ 30 km เหนือพื้นดิน ดังนั้นปริมาตรที่ความสูงระดับนี้คือ $22,000 \text{ dm}^3$ มากกว่าปริมาตรที่ระดับน้ำทะเล (ความดันบรรยากาศ) นั่นคือ

$$\text{ที่สภาวะเริ่มต้น} \quad P_1 = 1 \quad \text{atm} \quad V_1 = ? \quad \text{dm}^3$$

$$\text{ที่สภาวะสุดท้าย} \quad P_2 = 0.0125 \text{ atm} \quad V_2 = 22,000 \text{ dm}^3$$

$$\text{จากสมการ (1.3);} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{(0.0125 \text{ atm})(22,000 \text{ dm}^3)}{(1 \text{ atm})}$$

$$= 275 \text{ dm}^3$$

นั่นคือความดันลดลง จาก 1 atm เป็น 0.0125 atm (ลดลง 80 เท่า) ปริมาตรจึงเพิ่มขึ้น 80 เท่าด้วย (จาก 275 dm^3 เป็น $22,000 \text{ dm}^3$)

ตัวอย่างที่ 1.3 แก๊สปริมาตร 2.0 dm^3 ที่ความดันบรรยากาศ ถูกอัดเข้าไปในกระป๋องสเปรย์ขนาด 0.45 dm^3 ความดันของแก๊สภายในกระป๋องมีค่าเท่าไร

วิธีทำ กำหนดสภาวะเริ่มต้น และสภาวะสุดท้ายนั้นคือ

$$\text{ที่สภาวะเริ่มต้น} \quad P_1 = 1 \text{ atm} \quad V_1 = 2.0 \text{ dm}^3$$

$$\text{ที่สภาวะสุดท้าย} \quad P_2 = ? \text{ atm} \quad V_2 = 0.45 \text{ dm}^3$$

$$\text{แทนค่าในสมการ (1.3);} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$P_2 = \frac{(1 \text{ atm})(2.0 \text{ dm}^3)}{(0.45 \text{ dm}^3)}$$

$$= 4.44 \text{ atm}$$

เนื่องจากปริมาตรของแก๊สลดลงจาก 2 dm^3 เป็น 0.45 dm^3 (ประมาณ 4.44 เท่า) ความดันจึงต้องเพิ่มขึ้น 4.44 เท่าด้วยเช่นกัน นั่นคือ เพิ่มขึ้นจาก 1 atm เป็น 4.44 atm ดังนั้นความดันของแก๊สในกระป๋องสเปรย์ จึงมีค่า 4.44 atm

1.2.2 กฎของชาร์ล

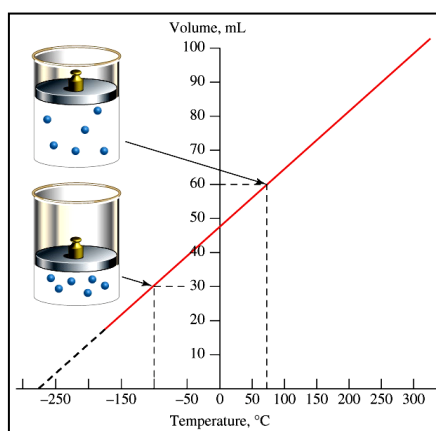
ชาร์ล (Jacques Alexandre Charles) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปริมาตรของแก๊สที่ความดันและมวล (จำนวนโมล) ของแก๊สคงที่ ซึ่งพบว่าปริมาตรของแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง หรือ

$$V \propto T$$

$$\frac{V}{T} = b \quad (1.4)$$

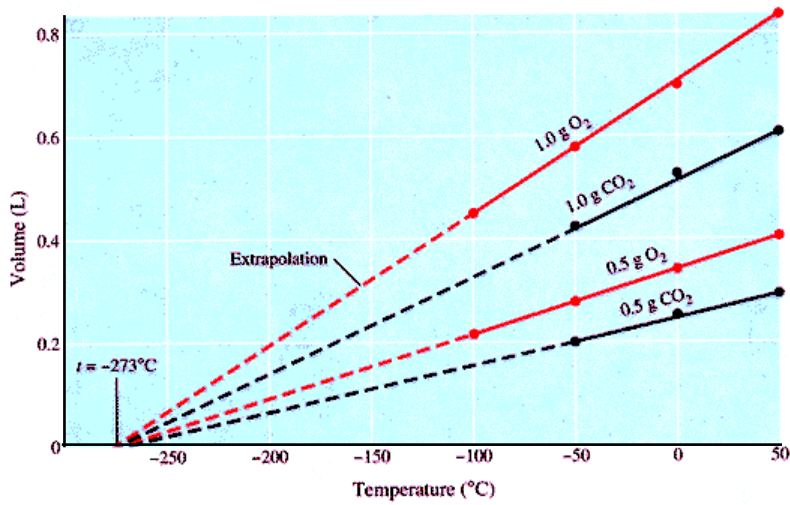
เมื่อ b เป็นค่าคงที่

ต่อมาเกย์-ลูซัก (Joseph Louis Gay-Lussac) ได้ทำการทดลอง ในลักษณะเดียวกันกับชาร์ล แต่เพิ่มความละเอียดในการทำการทดลองโดยพบว่า ปริมาตรแก๊สสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) โดยปริมาตรจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง จนกระทั่งควบแน่นเมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงจุดหนึ่ง ซึ่งถ้าต่ำกว่าจุดนี้แก๊สจะกลายเป็นของเหลว ผลการทดลองของเกย์-ลูซัก แสดงดังภาพที่ 1.9 และ 1.10



ภาพที่ 1.9 กราฟที่ได้จากการทดลองของเกย์-ลูซัก

ทีมา (Hill & Petrucci, 2002, p. 191)



ภาพที่ 1.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ T ของ แก๊สออกซิเจน (O₂) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)

ที่มา (Ebbing, 1996, p. 187)

จากภาพที่ 1.9 และ 1.10 เมื่อลากเส้นต่อของกราฟแต่ละชนิดไป ณ จุดที่ปริมาตรเป็นศูนย์ กราฟทุกเส้นมีจุดตัดแกนนอน (แกนของอุณหภูมิ) ที่ -273.15°C เรียกอุณหภูมินี้ว่า อุณหภูมิสัมบูรณ์เคลวิน (absolute Kelvin temperature) หรืออุณหภูมิเคลวิน (Kelvin temperature) ตั้งตามชื่อของทอมสัน (William Thomson, Lord Kelvin of Largs) โดยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในหน่วยเคลวินและเซลเซียสได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 1.1.2 จากกราฟพบว่า แก๊สจริงจะควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ นั่นคือ แก๊สจริงจะมีสมบัติใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติที่อุณหภูมิสูง และจากกฎของบอยล์ ทำให้สรุปได้ว่า แก๊สจริงจะประพฤติคล้ายแก๊สอุดมคติที่อุณหภูมิสูง และความดันต่ำ จากสมการ (1.4) ที่สภาวะเริ่มต้นให้ปริมาตรมีค่า V_1 อุณหภูมิมีค่า T_1 และที่สภาวะสุดท้าย มีปริมาตร V_2 อุณหภูมิ T_2 จะได้ว่า

$$\frac{V_1}{T_1} = b$$

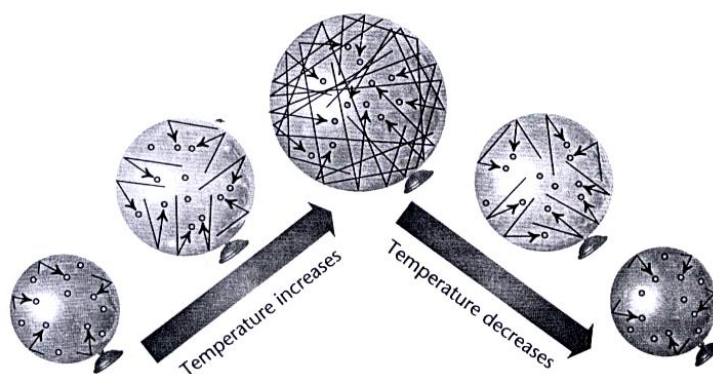
และ

$$\frac{V_2}{T_2} = b$$

ดังนั้น

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{เมื่อ } P \text{ และ } n \text{ คงที่} \quad (1.5)$$

ภาพที่ 1.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและปริมาตร ตามกฎของชาร์ล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับอากาศภายในลูกโป่ง พบว่า อนุภาคของแก๊สมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น ทำให้มีแรงที่เกิดจากการชนผนังลูกโป่งเพิ่มขึ้น แต่ความดันยังคงเท่าเดิม เนื่องจากลูกโป่งมีการขยายตัว โดยการเพิ่มปริมาตร เพื่อรองรับแรงที่เกิดขึ้น ในทางกลับกัน เมื่อลดอุณหภูมิของอนุภาคแก๊สภายในลูกโป่ง พบว่าทำให้พลังงานจลน์ลดลง อนุภาคเคลื่อนที่ได้ช้าลงจึงชนผนังลูกโป่งด้วยแรงที่ลดลงและความเร็วช้าลง ทำให้มีแรงที่กระทำต่อผนังลูกโป่งลดลง แต่ความดันยังคงที่ เนื่องจากลูกโป่งมีขนาดเล็กลง หรือมีปริมาตรลดลงนั่นเอง



ภาพที่ 1.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ (T) กับปริมาตร (V)

ที่มา (Phillips, Stozak & Wistrom, 2000, p. 392)

ตัวอย่างที่ 1.4 บอลลูนบรรจุแก๊สฮีเลียมปริมาตร 3.0 dm^3 ที่ $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ความดัน 760 mmHg ถูกนำออกไปภายนอกอาคารที่อุณหภูมิ $31 \text{ }^\circ\text{C}$ ปริมาตรของบอลลูนจะเป็นเท่าไร ถ้าให้ความดันคงที่

วิธีทำ จากกฎของชาร์ล พบว่า ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาตรจะเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่เท่ากันด้วย

$$\text{ที่สภาวะเริ่มต้น} \quad T_1 = 273.15 + 22 \text{ }^\circ\text{C} \quad V_1 = 3.0 \text{ dm}^3$$

$$\text{ที่สภาวะสุดท้าย} \quad T_2 = 273.15 + 31 \text{ }^\circ\text{C} \quad V_2 = ? \text{ dm}^3$$

$$\begin{aligned}
 \text{แทนค่าในสมการ (1.5); } \frac{V_1}{T_1} &= \frac{V_2}{T_2} \\
 V_2 &= \frac{V_1 T_2}{T_1} \\
 &= \frac{(3.0 \text{ dm}^3)(304.15 \text{ K})}{(295.15 \text{ K})} \\
 &= 3.1 \text{ dm}^3
 \end{aligned}$$

นั่นคือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1.03 เท่า ปริมาตรของแก๊สเพิ่มขึ้น 1.03 เท่าด้วย ดังนั้นแก๊ส
 ซีเลียมในบอลลูน ที่อุณหภูมิ 31 °C มีปริมาตร 3.1 dm³

1.2.3 กฎรวมแก๊ส

จากกฎของบอยล์ คือ $V \propto \frac{1}{P}$ เมื่อ T และ n คงที่ และ

จากกฎของชาร์ล คือ $V \propto T$ เมื่อ P และ n คงที่

เมื่อรวมกฎทั้งสองเข้าด้วยกันจะได้ว่า

$$V \propto \frac{T}{P}$$

$$\text{หรือ } V = \frac{kT}{P} \quad \text{หรือ } \frac{PV}{T} = k$$

และถ้ามีการเปรียบเทียบทั้งสองสภาวะ จะได้ว่า

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{เมื่อ } n \text{ คงที่} \quad (1.6)$$

โดย P_1, V_1 และ T_1 คือ ค่าความดัน, ปริมาตร และอุณหภูมิที่สภาวะเริ่มต้น

P_2, V_2 และ T_2 คือ ค่าความดัน, ปริมาตร และอุณหภูมิที่สภาวะสุดท้าย

ตัวอย่างที่ 1.5 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 154 cm^3 เกิดขึ้นจากการเผาแกรไฟต์ด้วยแก๊สออกซิเจน ถ้าอุณหภูมิและความดันขณะเกิดแก๊ส มีค่า 117°C และ 121 kPa ตามลำดับ จงหาปริมาณของแก๊สนี้ที่ STP

วิธีทำ ที่ STP คือ อุณหภูมิ 273.15 K ความดัน 1 atm หรือ 101.325 kPa

$$\text{ที่สภาวะเริ่มต้น } P_1 = 121 \text{ kPa} \quad T_1 = 273.15 + 117^\circ \text{C}$$

$$V_1 = 154 \text{ cm}^3$$

$$\text{ที่สภาวะสุดท้าย } P_2 = 101.325 \text{ kPa} \quad T_2 = 273.15 \text{ K}$$

$$V_2 = ? \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่าในสมการ (1.6); } \frac{P_1 V_1}{T_1} &= \frac{P_2 V_2}{T_2} \\ V_2 &= \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} \\ &= \frac{(121 \text{ kPa})(154 \text{ cm}^3)(273.15 \text{ K})}{(390.15 \text{ K})(101.325 \text{ kPa})} \\ &= 129 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจาก 154 cm^3 ที่ 117°C และ 121 kPa เป็น 129 cm^3 ที่ STP

1.2.4 กฎของอโวกาโดร

กฎของอโวกาโดร กล่าวว่าที่อุณหภูมิและความดันคงที่ ปริมาณของแก๊สใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับจำนวนโมลของแก๊สนั้น ๆ หรือเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$V \propto n$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{V}{n} = a \quad \text{ที่ } T, P \text{ คงที่} \quad (1.7)$$

เมื่อ a เป็นค่าคงที่

1.2.5 กฎของแก๊สอุดมคติ

เกิดจากการรวมกฎของบอยล์ ชาร์ล และอวกาโตรเข้าด้วยกัน เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร , ความดัน , อุณหภูมิ หรือจำนวนโมลของแก๊สใด ๆ มีสมการดังนี้

$$\text{จากกฎของบอยล์; } V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{เมื่อ } T \text{ และ } n \text{ คงที่})$$

$$\text{จากกฎของชาร์ล; } V \propto T \quad (\text{เมื่อ } P \text{ และ } n \text{ คงที่})$$

$$\text{จากกฎของอวกาโตร; } V \propto n \quad (\text{เมื่อ } P \text{ และ } T \text{ คงที่})$$

รวมทั้ง 3 กฎเข้าด้วยกัน

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right)$$

$$\text{หรือ } PV = nRT \quad (1.8)$$

เมื่อ R คือ ค่าคงที่ของแก๊สรวม (universal gas constant) สมการ (1.8) เรียกว่า สมการของแก๊สอุดมคติ (ideal gas law) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความดัน ปริมาตร จำนวนโมลและอุณหภูมิซึ่งสามารถใช้ได้กับแก๊สจริง เมื่อไม่ต้องการผลการคำนวณที่ละเอียดแม่นยำมากนัก

ค่าคงที่ R คำนวณได้จากการแทนค่า P, V, n และ T ลงในสมการ (1.8) สำหรับแก๊สอุดมคติ 1 โมล ที่ STP

$$P = 101.325 \text{ kPa} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$V = 22.414 \text{ dm}^3 = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

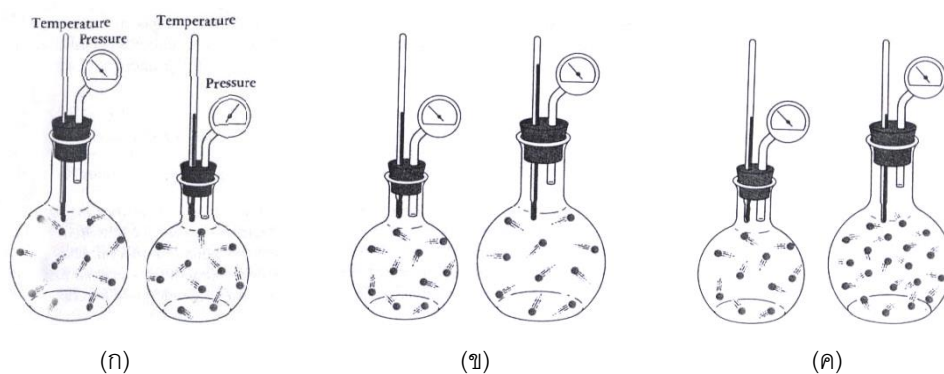
$$T = 273.15 \text{ K}$$

$$\text{แทนค่าลงในสมการ (1.8); } PV = nRT$$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{(101325 \text{ Nm}^{-2})(22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})}$$

$$\begin{aligned}
 R &= 8.314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{เมื่อ } 1 \text{ J} = \text{Nm} \\
 \text{หรือแทนค่า } P &= 101.325 \text{ kPa} \\
 \text{จะได้ } R &= 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 \text{หรือแทนค่า } P &= 1.0 \text{ atm} \\
 \text{จะได้ } R &= 0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{aligned}$$

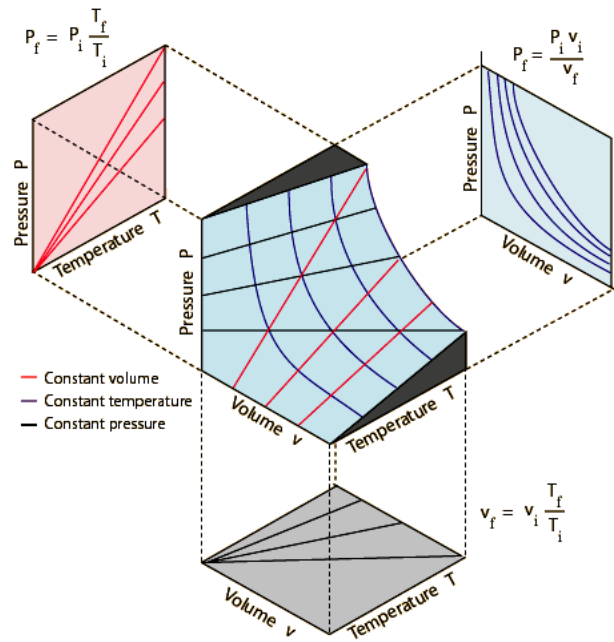


ภาพที่ 1.12 สรุปรูปภาพต่าง ๆ ของแก๊ส โดยให้ขนาดของพลาสติกแทนปริมาตรของแก๊ส และจุดวงกลมแทนจำนวนโมเลกุล

- (ก) กฎของบอยล์ เมื่อ T และ n คงที่ ความดันเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาตรลดลง
 (ข) กฎของชาร์ล เมื่อ P และ n คงที่ ปริมาตรเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น
 (ค) กฎของอโวกาโดร เมื่อ T และ P คงที่ ปริมาตรเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนโมลเพิ่มขึ้น

ที่มา (Kotz & Purcell, 2000, p. 465)

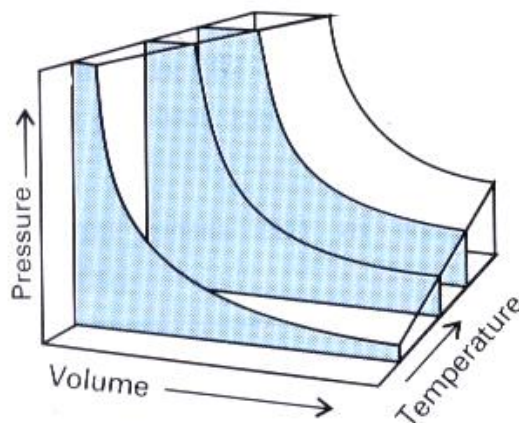
ภาพที่ 1.12 แสดงกฎต่างๆ ของแก๊ส สำหรับกฎของบอยล์ (ภาพที่ 1.12 (ก)) เมื่อให้อุณหภูมิและจำนวนโมลคงที่ พบว่า เมื่อลดขนาดของพลาสติกลง ทำให้มีปริมาตรลดลง ความดันจะเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากเข็มวัดความดันที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของบอยล์ ในขณะที่ความดันและจำนวนโมลคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาตรจะเพิ่มขึ้น (ขนาดของพลาสติกใหญ่ขึ้น ดังภาพที่ 1.12 (ข)) ซึ่งเป็นไปตามกฎของชาร์ล และที่อุณหภูมิและความดันคงที่ ถ้าเพิ่มจำนวนโมล (สังเกตจากจุดวงกลมในภาพ) ปริมาตรจะต้องเพิ่มขึ้น เพื่อให้ความดันมีค่าคงที่ ซึ่งเป็นไปตามกฎของอโวกาโดร นั่นเอง



ภาพที่ 1.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง P, V และ T ของแก๊สอุดมคติ

ที่มา (Gas law, 2006, retrieved from <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>)

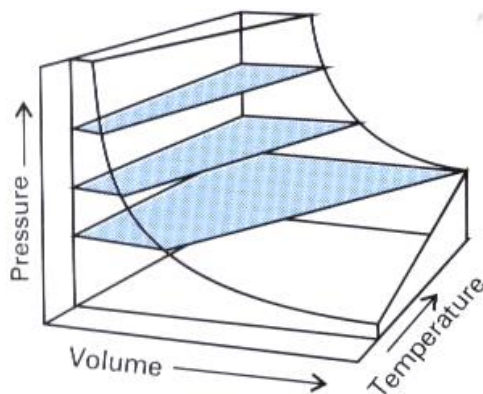
เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิที่จำนวนโมลคงที่ ดังภาพที่ 1.13 พบว่า พื้นที่ส่วนที่แรเงาในกราฟระหว่าง P, V และ T (กราฟกลางในภาพ) คือ ส่วนที่พบอนุภาคของแก๊ส เมื่อคำนวณตามสมการ (1.8)



ภาพที่ 1.14 ไอโซเทอร์มของกราฟระหว่าง P และ V

ที่มา (Atkins, 1994, p. 29)

เมื่อเขียนกราฟระหว่างปริมาตรกับความดันโดยให้อุณหภูมิคงที่ หรือเรียกว่า ไอโซเทอร์ม (isotherm) กราฟที่ได้ (ในส่วนของแก๊ส) จะมีลักษณะเป็นเส้นโค้งไฮเพอร์โบลาดังภาพที่ 1.14 ซึ่งมีลักษณะคล้ายกันกับภาพที่ 1.5



ภาพที่ 1.15 ไอโซบาร์ของกราฟระหว่าง V และ T
ที่มา (Atkins, 1994, p. 29)

และเมื่อเขียนกราฟระหว่างปริมาตรกับอุณหภูมิโดยให้ความดันคงที่ หรือเรียกว่า ไอโซบาร์ (isobar) กราฟที่ได้ (ในส่วนของแก๊ส) จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงดังภาพที่ 1.15 ซึ่งคล้ายกันกับภาพที่ 1.10

ตัวอย่างที่ 1.6 จงหาจำนวนโมลของแก๊สฮีเลียมที่บรรจุในภาชนะปริมาตร 1.5 dm^3 อุณหภูมิ 25°C และความดัน 425 mmHg

วิธีทำ ใช้กฎของแก๊สอุดมคติ เพื่อหาจำนวนโมลของแก๊สฮีเลียม

$$\text{เมื่อ } P = 425 \text{ mmHg} \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 0.559 \text{ atm}$$

$$V = 1.5 \text{ dm}^3$$

$$T = 273.15 + 25^\circ \text{C} = 298.15 \text{ K}$$

จากสมการ (1.8); $PV = nRT$

$$n = \frac{(0.559 \text{ atm})(1.5 \text{ dm}^3)}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.034 \text{ mol}$$

นั่นคือ มีแก๊สฮีเลียมบรรจุอยู่ 0.034 โมล

1.2.6 ปริมาณสัมพันธ์ของแก๊ส

1.2.6.1 มวลโมเลกุล และความหนาแน่น มวลโมเลกุล หรือน้ำหนักโมเลกุล สามารถคำนวณได้จากกฎของแก๊ส เริ่มจากการหาจำนวนโมลของแก๊ส

$$n = \frac{\text{มวล (g)}}{\text{มวลโมเลกุล}} = \frac{m}{M_w}$$

จากกฎของแก๊สอุดมคติ

$$P = \frac{nRT}{V}$$

แทนค่า n;

$$P = \frac{m}{M_w} \frac{RT}{V}$$

หรือ
$$M_w = \frac{mRT}{PV}$$

สำหรับค่าความหนาแน่น (d) หาได้จาก

$$d = \frac{m}{V}$$

แทนค่าในสมการ

$$P = \frac{m}{M_w} \frac{RT}{V}$$

$$= \frac{dRT}{M_w}$$

หรือ
$$M_w = \frac{dRT}{P}$$

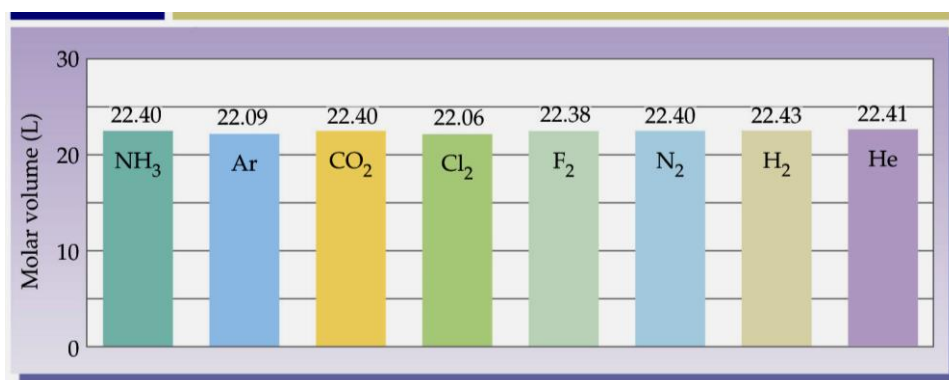
เมื่อ

- n คือจำนวนโมล
- m คือมวลหรือน้ำหนักสาร (g)
- M_w คือมวลโมเลกุล (g/mol)
- d คือความหนาแน่น (g/cm³)

1.2.6.2 ปริมาตรต่อโมล ปริมาตรต่อโมล (molar volume) เป็นปริมาตรของแก๊ส 1 โมล ในการหาปริมาตรของแก๊สอุดมคติ 1.00 โมล ที่อุณหภูมิ 0°C (273.15 K) และความดัน 1.00 atm สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(1.00\text{ mol})(0.08206\text{ dm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(273.15\text{ K})}{(1.00\text{ atm})} \\ &= 22.414\text{ dm}^3 \end{aligned}$$

ปริมาตร 22.414 dm^3 เรียกว่า ปริมาตรต่อโมลของแก๊สอุดมคติที่ STP สำหรับปริมาตรต่อโมล ของแก๊สต่าง ๆ ที่ STP แสดงดังภาพที่ 1.16



ภาพที่ 1.16 ปริมาตรต่อโมลของแก๊สต่าง ๆ ที่ STP

ที่มา (McMurry & Fay, 2004, p. 351)

ตัวอย่างที่ 1.7 แก๊สชนิดหนึ่งประกอบด้วย C H และ F มีน้ำหนัก 0.1 กรัม ที่ 298.15 K ความดัน 755 mmHg มีปริมาตร 0.0470 dm³ และมีความหนาแน่น 0.100 g ใน 0.0470 dm³ จงหามวลโมเลกุลและจงทำนายสูตรโมเลกุลของแก๊สนี้

วิธีทำ การหามวลโมเลกุลของแก๊สชนิดนี้สามารถทำได้ 2 วิธีคือ

ก. คำนวณหามวลโมเลกุลจากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{PV}{RT} \\
 &= \frac{(755 \text{ mmHg})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)(0.0470 \text{ dm}^3)}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \\
 &= 0.00191 \text{ mol} \\
 \text{ดังนั้นมวลโมเลกุล} &= \frac{0.1 \text{ g}}{0.00191 \text{ mol}} \\
 &= 52.4 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

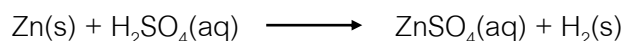
ข. คำนวณหามวลโมเลกุลจากความหนาแน่นของสาร

$$\begin{aligned}
 \text{จากสมการ} \quad M_w &= \frac{dRT}{P} \\
 \text{ความหนาแน่น (d)} &= \frac{0.100 \text{ g}}{0.0470 \text{ dm}^3} = 2.13 \text{ g/dm}^3 \\
 \text{ดังนั้น} \quad M_w &= \frac{(2.13 \text{ g dm}^{-3})(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(755 \text{ mmHg})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)} \\
 &= 52.4 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

สูตรโมเลกุลที่น่าจะเป็นไปได้ของแก๊สนี้ คือ CH₂F₂ หรือ

$$[(12) + (1 \times 2) + (19 \times 2)] = 52.0 \text{ g mol}^{-1}$$

ตัวอย่างที่ 1.8 จงคำนวณหาปริมาตรของแก๊ส H_2 ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างโลหะสังกะสี 12 g กับกรดซัลฟิวริกที่มากเกินไปที่ STP ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



วิธีทำ

$$n = \frac{12 \text{ g}}{65.38 \text{ g/mol}}$$

$$= 0.18 \text{ mol}$$

จากสมการของแก๊สอุดมคติ $V = \frac{nRT}{P}$

$$V = \frac{(0.18 \text{ mol})(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$

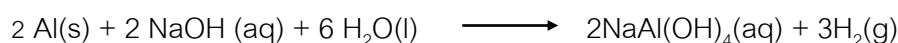
$$= 4.0 \text{ dm}^3$$

เนื่องจากการทดลองที่ STP ดังนั้นถ้าคิดจากปริมาตรต่อโมลของแก๊สซึ่งพบว่า แก๊ส 1 โมล ควรจะมีปริมาตร 22.4 dm^3 ที่ STP จะได้คำตอบเช่นเดียวกัน นั่นคือ

$$V = (0.18 \text{ mol}) \left(\frac{22.4 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol}} \right)$$

$$= 4.0 \text{ dm}^3$$

ตัวอย่างที่ 1.9 ปฏิกิริยาระหว่าง Al และ NaOH ดังสมการ



ถ้าใช้ผงอะลูมิเนียม 5.6 g และ NaOH มากเกินไป จงหาปริมาตรของแก๊ส H_2 เมื่อทำการทดลองที่ 742 mmHg อุณหภูมิ 22°C

วิธีทำ หาจำนวนโมลของผง Al ที่ใช้ และจำนวนโมลของแก๊ส H_2 ที่เกิดขึ้น

$$\text{จำนวนโมลของ Al; } n = \frac{5.6 \text{ g}}{27.0 \text{ g/mol}} = 0.207 \text{ mol}$$

จำนวนโมลของ H_2 หาได้จากสมการ นั่นคือ

$$\text{ผง Al } 2 \text{ โมล ให้แก๊ส } H_2 = 3 \text{ โมล}$$

$$\text{ผง Al } 0.207 \text{ โมล ให้แก๊ส } H_2 = \left(0.207 \times \frac{3}{2} \right) = 0.310 \text{ โมล}$$

จากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$\begin{aligned}
 PV &= nRT \\
 V &= \frac{(0.31 \text{ mol})(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 + 22 \text{ K})}{(742/760) \text{ atm}} \\
 &= \frac{7.508}{0.976} \text{ dm}^3 \\
 &= 7.7 \text{ dm}^3
 \end{aligned}$$

1.2.7 กฎความดันย่อยของดาลตัน

ดาลตัน (John Dalton) ได้เสนอกฎเกี่ยวกับความดันรวมของแก๊สผสมเรียกว่า กฎความดันย่อยของดาลตัน ซึ่งกล่าวว่า ความดันรวมของแก๊สในภาชนะหนึ่งจะเท่ากับผลรวมของความดันย่อย (partial pressure) ของแต่ละแก๊สที่ผสมกัน หรือเขียนในรูปสมการได้เป็น

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

เมื่อ P_1 , P_2 และ P_3 เป็นความดันย่อย ซึ่งเป็นความดันที่เกิดขึ้น ถ้าแก๊สนั้น ๆ บรรจุในภาชนะเพียงแก๊สเดียวและมีพฤติกรรมเป็นแบบแก๊สอุดมคติ

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \frac{n_1 RT}{V} \\
 P_2 &= \frac{n_2 RT}{V} \\
 P_3 &= \frac{n_3 RT}{V} \\
 P_{\text{total}} &= P_1 + P_2 + P_3 + \dots \\
 &= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots \\
 &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \left(\frac{RT}{V} \right)
 \end{aligned}$$

หรือ

$$P_{\text{total}} = n_{\text{total}} \left(\frac{RT}{V} \right)$$

เมื่อ n_{total} คือ ผลรวมของจำนวนโมลของแก๊สทั้งหมด

สำหรับเศษส่วนจำนวนโมล (mole fraction) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของจำนวนโมลของสารหนึ่ง ๆ ต่อจำนวนโมลรวมที่มีในของผสมทั้งหมด หาได้จาก

$$X_1 = \left(\frac{n_1}{n_{\text{total}}} \right)$$

$$= \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \right)$$

เมื่อ X_1 คือเศษส่วนจำนวนโมลขององค์ประกอบที่ 1 และจากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$n_1 = \frac{P_1 V}{RT} \quad \text{และ} \quad n_2 = \frac{P_2 V}{RT}$$

ดังนั้น

$$X_1 = \frac{n_1}{n_{\text{total}}}$$

$$= \left(\frac{P_1 V/RT}{(P_1 V/RT) + (P_2 V/RT) + (P_3 V/RT) + \dots} \right)$$

$$= \frac{P_1 (V/RT)}{(P_1 + P_2 + P_3 + \dots)(V/RT)}$$

$$= \frac{P_1}{P_1 + P_2 + P_3 + \dots}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$X_1 = \frac{P_1}{P_{\text{total}}}$$

$$X_2 = \frac{P_2}{P_{\text{total}}}$$

เนื่องจาก

$$X_1 = \frac{P_1}{P_{\text{total}}}$$

ดังนั้น

$$P_1 = X_1 P_{\text{total}}$$

หรือ

$$P_i = X_i P_{\text{total}} \quad (1.9)$$

นั่นคือ ความดันย่อยของแก๊สใด ๆ ในแก๊สผสมจะเท่ากับผลคูณของเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊สนั้นกับความดันรวมของแก๊สผสม

ตัวอย่างที่ 1.10 ในปัจจุบันได้มีการใช้แก๊สโพรเพน (C_3H_8) และไอโซบิวเทน (C_4H_{10}) บรรจุในกระป๋องสเปรย์แทนสารประกอบประเภทฟลูออโรคาร์บอน ซึ่งก่อให้เกิดช่องโหว่ของโอโซน ถ้าต้องการเตรียมแก๊สผสมของโพรเพน 22 g และไอโซบิวเทน 11 g ให้สามารถบรรจุลงในกระป๋องสเปรย์ ที่ความดัน 1.5 atm ได้ ความดันย่อยของแก๊สทั้งสองควรเป็นเท่าไร

วิธีทำ ความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดจะเท่ากับเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊สชนิดนั้นๆ คูณกับความดันรวม (สมการ (1.9)) จึงต้องหาจำนวนโมลและเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊สแต่ละชนิดเสียก่อน

$$\text{จำนวนโมลของ } C_3H_8 = \frac{22 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= 0.50 \text{ mol}$$

$$\text{จำนวนโมลของ } C_4H_{10} = \frac{11 \text{ g}}{58 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= 0.19 \text{ mol}$$

$$\text{เศษส่วนจำนวนโมลของ } C_3H_8 = \text{จำนวนโมล } C_3H_8 / \text{จำนวนโมลทั้งหมด}$$

$$X_{C_3H_8} = \frac{0.50 \text{ mol}}{(0.50 + 0.19) \text{ mol}}$$

$$= 0.72$$

$$\text{เศษส่วนจำนวนโมลของ } C_4H_{10} = \text{จำนวนโมล } C_4H_{10} / \text{จำนวนโมลทั้งหมด}$$

$$X_{C_4H_{10}} = \frac{0.19 \text{ mol}}{0.69 \text{ mol}}$$

$$= 0.28$$

$$\text{จะเห็นได้ว่า } X_{C_3H_8} + X_{C_4H_{10}} = 0.72 + 0.28 = 1$$

นั่นคือการหา $X_{C_4H_{10}}$ อาจใช้วิธี

$$X_{C_3H_8} + X_{C_4H_{10}} = 1$$

$$X_{C_4H_{10}} = 1 - 0.72 = 0.28$$

และหาค่าความดันย่อยจากสมการ (1.9)

$$P_i = X_i P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8} = X_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{total}}$$

$$= (0.72)(1.5 \text{ atm})$$

$$= 1.08 \text{ atm}$$

และ

$$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = (0.28)(1.5 \text{ atm})$$

$$= 0.42 \text{ atm}$$

และในทำนองเดียวกัน $P_{\text{C}_3\text{H}_8} + P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1.08 \text{ atm} + 0.42 \text{ atm}$

$$= 1.5 \text{ atm}$$

ซึ่งเป็นความดันรวม นั่นคือ อาจหา $P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ ได้จากการนำ $P_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ไปลบออกจากค่าความดันรวม

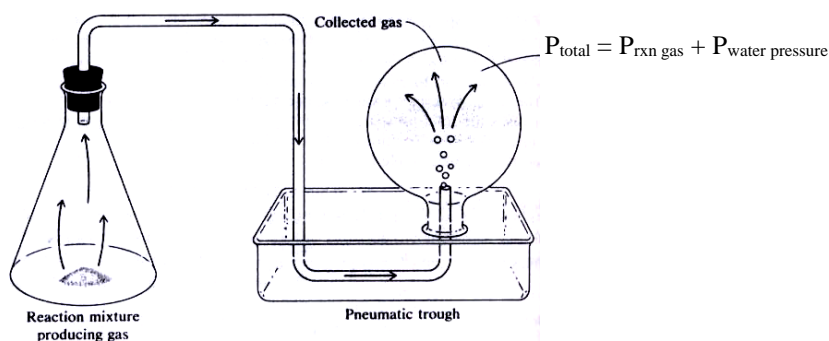
$$P_{\text{C}_3\text{H}_8} + P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1.5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1.5 \text{ atm} - 1.08 \text{ atm}$$

$$= 0.42 \text{ atm}$$

นั่นคือความดันย่อยของแก๊ส C_3H_8 และ C_4H_{10} มีค่า 1.08 และ 0.42 atm ตามลำดับ

แก๊สผสมที่เกิดจากการเตรียมโดยการแทนที่น้ำ แสดงดังภาพที่ 1.17

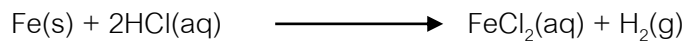


ภาพที่ 1.17 การเตรียมแก๊สโดยการแทนที่น้ำ

ที่มา (Kotz & Purcell, 1991, p. 478)

ในการทดลองผลิตแก๊ส H_2 หรือ N_2 ด้วยการแทนที่น้ำ ความดันที่เกิดขึ้นคือผลรวมของแก๊ส H_2 หรือ N_2 และความดันไอของน้ำ ค่าความดันไอของน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในภาคผนวก ก ดังนั้นในการคำนวณผลการทดลองจึงต้องหักค่าความดันไอของน้ำออกจากความดันของแก๊สที่ผลิตได้ ดังตัวอย่างที่ 1.11

ตัวอย่างที่ 1.11 ปฏิกริยาการเตรียมแก๊ส H_2 ในห้องปฏิบัติการ แสดงดังสมการ



ในการทดลองนี้เก็บแก๊สได้ปริมาตร 0.5 dm^3 ที่ 26°C แก๊สที่ได้มีความดันรวม 745 mmHg จงหาจำนวนโมลของแก๊สทั้งสอง

วิธีทำ จำนวนโมลรวมของแก๊ส (H_2 และ H_2O) หาได้จากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$P = (745 \text{ mmHg}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 0.98 \text{ atm}$$

$$V = 0.500 \text{ dm}^3$$

$$T = 273.15 + 26^\circ \text{C} = 299.15 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{total}} &= \frac{(0.98 \text{ atm})(0.500 \text{ dm}^3)}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(299.15 \text{ K})} \\ &= 0.02 \text{ mol} \end{aligned}$$

จากความดันรวม คือ 745 mmHg ($= P_{\text{total}}$)

$$P_{\text{total}} = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

จากตารางในภาคผนวก ก ความดันไอของน้ำที่ 26°C มีค่า 25.2 mmHg นั่นคือ

$$P_{H_2} = 745 - 25.2 \text{ mmHg}$$

$$= 719.8 \text{ mmHg}$$

$$\text{เศษส่วนจำนวนโมล } H_2; X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{\text{total}}}$$

$$= \frac{719.8 \text{ mmHg}}{745 \text{ mmHg}} = 0.966$$

ในการหาจำนวนโมลของ H_2 จากเศษส่วนจำนวนโมล ใช้สมการ

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}}$$

$$n_{H_2} = (0.966) (0.02 \text{ mol})$$

$$= 0.0193 \text{ mol}$$

ในการทำงานเดียวกัน เศษส่วนจำนวนโมลของ H_2O หาได้จาก

$$X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{total}}$$

$$= \frac{25.2 \text{ mmHg}}{745 \text{ mmHg}}$$

$$= 0.034$$

$$\text{(หรือ } X_{H_2} + X_{H_2O} = 0.966 + 0.034 = 1)$$

$$\text{และ } n_{H_2} + n_{H_2O} = 0.02 \text{ mol}$$

$$\text{นั่นคือ } n_{H_2O} = 0.02 - 0.0193$$

$$= 7 \times 10^{-4} \text{ โมล}$$

นั่นคือ มีจำนวนโมลของ H_2 และ H_2O เกิดขึ้น 0.0193 โมล และ 7×10^{-4} โมล

ตามลำดับ

1.2.8 กฎการแพร่ของเกรแฮม

การแพร่ผ่าน (effusion) เป็นการแพร่ของแก๊สจากบริเวณที่มีความดันต่ำกว่า เช่น ในสุญญากาศผ่านรูเล็ก ๆ เกรแฮม (Thomas Graham) พบว่าอัตราการแพร่ผ่านของแก๊สเป็นสัดส่วนผกผันกับรากที่สองของมวลของแก๊ส ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน ดังนี้

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_{w_2}}{M_{w_1}}} \quad (1.10)$$

เมื่อ R_1 และ R_2 คือ อัตราการแพร่ผ่านของแก๊สชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ
 M_{w_1} และ M_{w_2} คือ มวลอะตอมหรือมวลโมเลกุลของแก๊สชนิดที่ 1 และ 2
 ตามลำดับ

สมการ (1.10) เรียกว่า กฎการแพร่ของเกรแฮม (Graham's law of effusion) ซึ่งคำนวณมาจากความเร็วเฉลี่ย (\bar{u}) ของโมเลกุลของแก๊ส (รายละเอียดของ \bar{u} จะกล่าวถึงในบทที่ 2 หัวข้อ 2.1.4)

$$\begin{aligned} \frac{R_1}{R_2} &= \sqrt{\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2}} \\ &= \sqrt{\frac{3RT/M_{w_1}}{3RT/M_{w_2}}} \end{aligned}$$

นั่นคือ

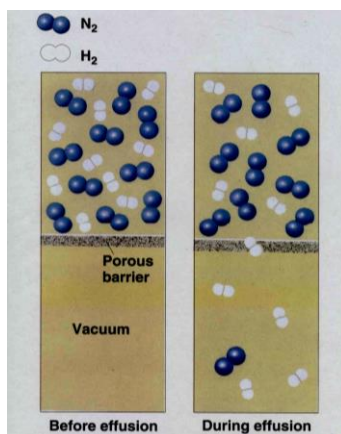
$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_{w_2}}{M_{w_1}}}$$

เมื่อ $\sqrt{\bar{u}_1^2}$ และ $\sqrt{\bar{u}_2^2}$ คือ รากที่สองของความเร็วเฉลี่ยของแก๊สชนิดที่ 1 และชนิดที่ 2 ตามลำดับ

ภาพที่ 1.18 แสดงการแพร่ผ่านเยื่อกั้นของโมเลกุลของแก๊ส N_2 และ H_2 ซึ่งพบว่าโมเลกุลที่เบากว่า (H_2) สามารถเคลื่อนที่ผ่านเยื่อกั้นได้เร็วกว่าโมเลกุลหนัก (N_2) เมื่อเวลาผ่านไปเท่ากัน ซึ่งถ้าคำนวณตามกฎการแพร่ของเกรแฮมจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \frac{R_{H_2}}{R_{N_2}} &= \sqrt{\frac{M_w \text{ of } N_2}{M_w \text{ of } H_2}} \\ &= \sqrt{\frac{28.0 \text{ g/mol}}{2.02 \text{ g/mol}}} = 3.72 \end{aligned}$$

นั่นคือโมเลกุลของ H_2 สามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าโมเลกุลของ N_2 3.72 เท่า ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน



ภาพที่ 1.18 การแพร่ของโมเลกุล N_2 และ H_2 ผ่านเยื่อกั้น
ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 494)

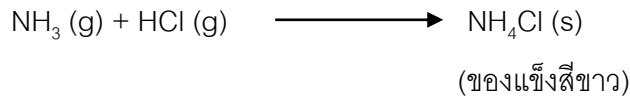
การแพร่กระจาย (diffusion) เป็นการแพร่กระจายโมเลกุลของแก๊สจากบริเวณหนึ่งไปยังอีกบริเวณหนึ่งที่อุณหภูมิและความดันที่กำหนดให้ การแพร่ผ่านและการแพร่กระจายมีความคล้ายคลึงกันมาก กฎการแพร่กระจาย (law of diffusion) จึงมีสมการอยู่ในรูปเดียวกันกับกฎการแพร่ของเกรแฮม

ตัวอย่างการแพร่ของ $NH_3(g)$ และ $HCl(g)$ แสดงดังภาพที่ 1.19 เมื่อแก๊ส NH_3 และ HCl แพร่จากภาชนะและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นของแข็งสีขาวของ NH_4Cl (สังเกตได้จากควันสีขาวในภาพที่ 1.19)



ภาพที่ 1.19 การแพร่กระจายของ NH_3 และ HCl
ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 491)

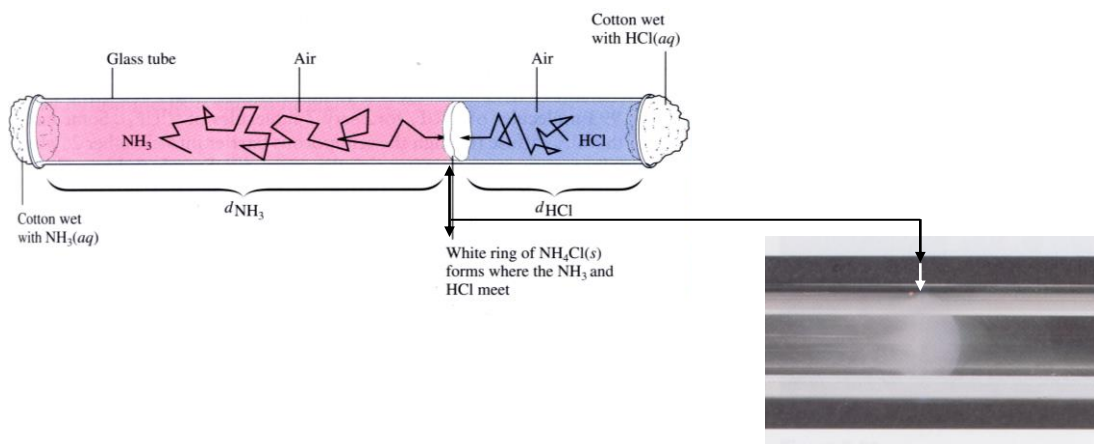
ในการทดลองวัดอัตราการเคลื่อนที่ของแก๊สทั้งสอง ทำได้โดยการเติม NH_3 ลงในปลายข้างหนึ่งของหลอดแก้ว และเติม HCl ลงในปลายอีกข้างหนึ่ง ส่วนที่พบกันจะเห็นได้จากของแข็งสีขาวของ $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ ดังภาพที่ 1.20 ตามปฏิกิริยา



$$\frac{\text{ระยะทางการเคลื่อนที่ของ } \text{NH}_3}{\text{ระยะทางการเคลื่อนที่ของ } \text{HCl}} = \sqrt{\frac{M_w \text{ HCl}}{M_w \text{ NH}_3}}$$

$$= \sqrt{\frac{36.5}{17}} = 1.5$$

นั่นคือ NH_3 จะเคลื่อนที่ได้เป็นระยะทาง 1.5 เท่าของ HCl



ภาพที่ 1.20 การแพร่กระจายของ NH_3 และ HCl ในหลอดแก้ว

ที่มา (Zumdahl, 1995, p. 161)

การแพร่ผ่าน และการแพร่กระจายของแก๊สสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการเพิ่มความเข้มข้นของไอโซโทปของยูเรเนียม เพื่อให้เป็นเชื้อเพลิงในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์ (nuclear reactor) ยูเรเนียมธรรมชาติประกอบด้วย ^{238}U 99.3% และ ^{235}U 0.7% ไอโซโทปที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงคือ ^{235}U ที่ความเข้มข้น 3% (Hill & Petrucci, 2002, p. 217)

เริ่มต้นโดยการให้ยูเรเนียมธรรมชาติทำปฏิกิริยากับแก๊สฟลูออรีน (F_2) เพื่อให้เกิดเป็นแก๊ส UF_6 ซึ่งประกอบด้วย $^{238}UF_6$ และ $^{235}UF_6$ ที่มีมวลต่างกันจึงเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน จากนั้นดันแก๊สนี้ผ่านถัง (tank) ที่ต่อเรียงกันอยู่ ดังภาพที่ 1.21 เนื่องจาก $^{235}UF_6$ มีน้ำหนักเบากว่า $^{238}UF_6$ จึงเคลื่อนที่ผ่านไปด้วยอัตราเร็วที่สูงกว่า การผ่านหลาย ๆ ถังทำให้ปริมาณของ $^{235}UF_6$ เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และในที่สุดก็จะได้ความเข้มข้นของ $^{235}UF_6$ ตามที่ต้องการ



ภาพที่ 1.21 การแยกไอโซโทปของยูเรเนียม
ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, p. 217)

ในการผ่านแก๊สผสมแต่ละครั้งอัตราส่วนของ $^{235}UF_6$ และ $^{238}UF_6$ เป็น

$$\begin{aligned} \frac{\text{Rate of } ^{235}UF_6}{\text{Rate of } ^{238}UF_6} &= \sqrt{\frac{M_w \text{ } ^{238}UF_6}{M_w \text{ } ^{235}UF_6}} \\ &= \sqrt{\frac{352.05 \text{ g/mol}}{349.03 \text{ g/mol}}} \\ &= 1.0086 \end{aligned}$$

และจากการคำนวณเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ ^{235}U จาก 0.7% ให้เป็น 3% ต้องใช้ทั้งหมด 345 ถัง

สรุป

สมบัติทางกายภาพของแก๊สจะขึ้นกับ ปริมาตร อุณหภูมิ ความดัน รวมทั้งจำนวนโมลของแก๊สนั้นๆ การศึกษาพฤติกรรมของแก๊สทำให้สามารถสรุปเป็นกฎต่างๆ ได้ดังนี้

กฎของบอยล์;	$P_1V_1 = P_2V_2$	เมื่อ T และ n คงที่
กฎของชาร์ล;	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	เมื่อ P และ n คงที่
กฎรวมแก๊ส;	$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$	เมื่อ n คงที่
กฎของแก๊สอุดมคติ;	$PV = nRT$	เมื่อ R คือค่าคงที่ของแก๊ส
กฎความดันย่อยของดาลตัน;	$P_i = X_i P_{total}$	เมื่อ P_i คือความดันย่อยของแก๊สใด ๆ เมื่อ X_i คือเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊ส

ซึ่งกฎเหล่านี้ใช้ได้กับแก๊สอุดมคติ แต่ยังไม่สามารถใช้อธิบายถึงความเบี่ยงเบนไปของแก๊สจริงได้ โดยเฉพาะที่ความดันสูง หรือที่อุณหภูมิต่ำ จึงต้องทำการศึกษาโดยใช้แบบจำลองทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส เพื่ออธิบายความเบี่ยงเบนดังกล่าว ซึ่งจะกล่าวถึงในบทต่อไป

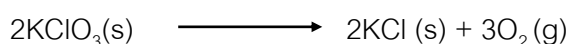
เกรแฮม พบว่าอัตราการแพร่ผ่านของแก๊สเป็นสัดส่วนผกผันกับรากที่สองของมวลของแก๊ส

ดังสมการ $\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_{w2}}{M_{w1}}}$ ซึ่งใช้ประโยชน์ในการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สได้

คำถามท้ายบท

1. จงเปลี่ยนหน่วยต่อไปนี้
 - 1.1 145 mmHg เป็น psi
 - 1.2 254 psi เป็น kPa
 - 1.3 2.124×10^6 Pa เป็น mmHg
 - 1.4 230 inHg เป็น atm
 - 1.5 32 torr เป็น atm

2. จงคำนวณความแตกต่างของความดันของน้ำและปรอท ที่บรรจุในหลอดแก้วซึ่งมีความสูง 76 cm ที่ 25 °C กำหนดให้ความหนาแน่นของปรอท และน้ำเป็น 13.595 g/cm³ และ 0.997 g/cm³ ที่ 25 °C ตามลำดับ
3. ถังอากาศสำหรับนักประดาน้ำปริมาตร 10 dm³ บรรจุแก๊สผสมของไนโตรเจนและออกซิเจน ความดัน 290.0 atm จงหาปริมาตรของแก๊สผสมเมื่ออยู่ใต้ทะเลที่ความดัน 2.50 atm
4. ลูกโป่งบรรจุแก๊สฮีเลียม ปริมาตร 1 dm³ ความดัน 1.50 atm ถ้าอัดลูกโป่งลงในปีกเกอร์ ปริมาตร 0.5 dm³ จงหาความดันของลูกโป่ง
5. ถังบรรจุแก๊สโบหนึ่ง สามารถทนความดันได้สูงสุด 955 kPa ถ้าในถังบรรจุแก๊สความดัน 689 kPa ที่อุณหภูมิ 22 °C จงหาอุณหภูมิสูงสุดที่ถังใบนี้สามารถทนได้
6. ในตอนเช้ามีดอุณหภูมิ 25 °C พียวดัดลมยางรถจักรยานได้ 50 psi ถ้าตอนเที่ยง (อุณหภูมิ 35 °C) เหวดัดแรงดันลมยางอีกครั้ง จะได้เท่าเดิมหรือไม่ ถ้าไม่จะมีค่าต่างไปเท่าไร
7. แก๊สไดโบเรน (B₂H₆) ความดัน 0.454 atm ที่อุณหภูมิ -15 °C ปริมาตร 3.48 dm³ ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงสภาวะไปสู่ความดัน 0.616 atm ที่อุณหภูมิ 36 °C แก๊สนี้จะมีปริมาตรเท่าไร
8. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาตร 500 dm³ ที่ STP จงหาปริมาตรของแก๊สนี้ที่ความดัน 300 mmHg อุณหภูมิ 100 °C
9. แก๊สออกซิเจน ความดัน 200 torr บรรจุในหลอดแก้ว ปริมาตร 200 cm³ และแก๊สไนโตรเจน ความดัน 100 torr บรรจุในหลอดแก้ว 300 cm³ จงหาความดันย่อยของแก๊สทั้งสอง และความดันรวม เมื่อเชื่อมหลอดทั้งสองเข้าด้วยกัน
10. จงหาจำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนปริมาตร 10.0 dm³ ที่อุณหภูมิ 0 °C และความดัน 1.5 atm
11. จงหาปริมาตรของแก๊สออกซิเจนความดัน 1 atm ที่ 25 °C ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของโพแทสเซียมคลอเรต 12.25 g ซึ่งมีปฏิกิริยาดังสมการ



บทที่ 2

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ความสัมพันธ์ระหว่างความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิสามารถอธิบายได้โดยใช้สมการของแก๊สอุดมคติ ดังได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 แต่กฎต่าง ๆ ดังกล่าว ยังไม่สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของโมเลกุลหรืออะตอมของแก๊สจริงได้ จึงมีการศึกษาโดยใช้แบบจำลองของแก๊สอุดมคติ เพื่ออธิบายพฤติกรรมดังกล่าว จนก่อให้เกิดเป็นทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส (the kinetic molecular theory of gas)

2.1 ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ในการศึกษาทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส มีการตั้งสมมติฐานว่า แก๊สอุดมคติประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีสมบัติต่อไปนี้ คือ

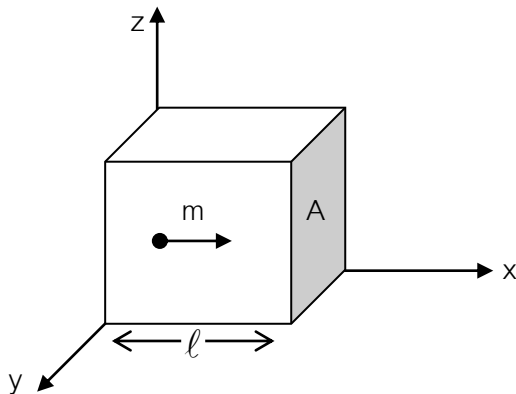
- (1) อนุภาคมีขนาดเล็กมากเมื่อเปรียบเทียบกับระยะห่างระหว่างโมเลกุล จึงอนุมานได้ว่าแต่ละอนุภาคไม่มีปริมาตร ($V = 0$)
- (2) อนุภาคเคลื่อนที่ตลอดเวลา การชน หรือปะทะของอนุภาคกับผนังของภาชนะบรรจุก่อให้เกิดความดัน
- (3) อนุภาคไม่มีแรงกระทำต่อกัน ไม่ว่าจะเป็นแรงผลักหรือแรงดึงดูด
- (4) พลังงานจลน์เฉลี่ยของอนุภาคของแก๊สปริมาณหนึ่ง เป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ของแก๊สนั้น

เพื่อทดสอบความเป็นไปได้ของแบบจำลองนี้ จึงต้องพิสูจน์โดยการคำนวณหาความดันว่าตรงกับค่าความดันที่คำนวณได้จากสมการของแก๊สอุดมคติหรือไม่ โดยมีวิธีการดังนี้

2.1.1 สมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ในการสร้างสมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส กำหนดให้แก๊ส N โมเลกุล แต่ละโมเลกุลมีมวล m บรรจุอยู่ในกล่อง

รูปลูกบาศก์ซึ่งมีความยาวด้านละ l cm ปริมาตรของกล่องซึ่งเท่ากับปริมาตรของแก๊ส (V) มีค่า l^3 cm³ ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 แบบจำลองของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

โมเลกุลเหล่านี้จะเคลื่อนที่ไปทุกทิศทาง โดยประมาณได้ว่า 1 ใน 3 ของแก๊สทั้งหมด ($\frac{1}{3}N$) จะเคลื่อนที่ไปตามแนวแกน X แก๊สที่เหลืออีก $\frac{2}{3}N$ จะเคลื่อนที่ไปตามแกน Y และ Z (แกนละ $\frac{1}{3}N$) และให้โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ด้วยความเร็วซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยเท่า ๆ กัน

พิจารณาเฉพาะโมเลกุลที่เคลื่อนที่ตามแนวแกน X ซึ่งจะเคลื่อนที่ชนกับผนัง A ในภาพที่ 2.1 ทุก ๆ ครั้งที่มีการเคลื่อนที่ด้วยระยะทาง $2l$ cm เนื่องจากหลังการปะทะ โมเลกุลจะสะท้อนกลับในทิศทางตรงข้ามด้วยระยะทาง l และเคลื่อนที่กลับมา ด้วยระยะทาง l จึงจะเกิดการปะทะกับผนัง A อีกครั้ง

ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว u cm/s และในการปะทะกับผนัง A 1 ครั้ง ใช้ระยะทาง $2l$ cm นั่นคือ ใน 1 วินาที โมเลกุลจะเดินทางได้ u cm และชนกับผนัง A เป็นจำนวน $\frac{u}{2l}$ ครั้ง

ความดันของแก๊สที่ผนัง เกิดจากการปะทะของโมเลกุลบนผนังนั้น ๆ แรงที่เกิดจากการปะทะคำนวณจากการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมต่อหน่วยเวลา

$$F = ma = \frac{m \Delta v}{\Delta t} = \frac{\Delta m v}{\Delta t}$$

เมื่อ F คือ แรง

a คือ อัตราเร่ง

โมเมนตัม คือผลคูณของมวลกับความเร็ว

โดยที่ก่อนการปะทะผนัง โมเลกุลมีโมเมนตัม μ

และ หลังการปะทะผนัง โมเลกุลมีโมเมนตัม $-\mu$

$$\begin{aligned} \text{การเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมของโมเลกุล} &= \text{โมเมนตัมหลังปะทะ} - \text{โมเมนตัมก่อนปะทะ} \\ &= -\mu - (\mu) \\ &= -2\mu \end{aligned}$$

ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมของโมเลกุล ดังนั้นที่ผนังจะมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมเป็น 2μ (แรงเท่ากันแต่มีเครื่องหมายตรงข้าม เนื่องจากทิศทางของแรงตรงข้ามกัน ตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน (conservation of energy))

ดังนั้นใน 1 วินาที โมเลกุลมีการปะทะผนัง $\frac{u}{2l}$ ครั้ง

แต่ละครั้งมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม 2μ

นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมต่อโมเลกุลต่อวินาที มีค่าเป็น

$$\frac{u}{2l} (2\mu) = \frac{\mu^2}{l}$$

การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมรวมสำหรับโมเลกุลทั้งหมดที่เคลื่อนที่ตามแนวแกน X ซึ่งมีจำนวนเท่ากับ $\frac{1}{3}N$ และปะทะกับผนัง A ในเวลา 1 วินาที คือ

$$\left(\frac{1}{3}N\right)\left(\frac{\mu^2}{l}\right)$$

ซึ่งเป็นแรงเฉลี่ยที่กระทำต่อผนัง A

เนื่องจากความดันคิดจากแรงต่อหน่วยพื้นที่

$$P = \frac{F}{A}$$

F คือ แรงมีค่า $\frac{N\mu^2}{3l}$

A คือ พื้นที่ (ผนัง A) มีค่า l^2

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad P &= \frac{N\mu^2/3l}{l^2} \\ &= \frac{N\mu^2}{3l^3} \end{aligned}$$

โดยที่ $l^3 \text{ cm}^3$ คือ ปริมาตรของลูกบาศก์ที่ด้านทุกด้านมีความยาว $l \text{ cm}$ (ในภาพที่ 2.1) นั่นคือ $V = l^3 \text{ cm}^3$ และความเร็ว (u) เป็นความเร็วเฉลี่ยของทุกโมเลกุล (\bar{u})

$$P = \frac{Nm\bar{u}^2}{3V}$$

หรือ

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{u}^2 \quad (2.1)$$

สมการ (2.1) คือสมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส โดยที่ค่า N คือจำนวนโมเลกุล มีความสัมพันธ์กับจำนวนโมล (n) ดังนี้

$$N = nN_A$$

เมื่อ N_A คือ เลขอโวกาโดร สมการ (2.1) อาจเขียนได้เป็น

$$PV = \frac{1}{3} nN_A m\bar{u}^2$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้ว่า

$$PV = \left(\frac{2}{3} nN_A\right) \left(\frac{1}{2} m\bar{u}^2\right)$$

ค่า $\frac{1}{2} m\bar{u}^2$ เป็นพลังงานจลน์เฉลี่ย (kinetic energy, KE) ของหนึ่งโมเลกุล ถ้าคูณด้วยเลขอโวกาโดรก็จะเป็นพลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊สหนึ่งโมล นั่นคือ

$$KE = N_A \left(\frac{1}{2} m\bar{u}^2\right) \quad (2.2)$$

และจะได้

$$PV = \frac{2}{3} n (KE)$$

หรือ

$$\frac{PV}{n} = \frac{2}{3} (KE)$$

จากสมมติฐานข้อ (4) ซึ่งกล่าวว่าพลังงานจลน์ของแก๊ส เป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T) นั่นคือ

$$KE \propto T$$

และจากสมการ (2.2) จะได้ว่า;

$$\frac{PV}{n} = \frac{2}{3} (KE) \propto T$$

หรือ

$$\frac{PV}{n} \propto T \quad (ก)$$

จากกฎของแก๊สอุดมคติ (ideal gas law);

$$\frac{PV}{n} \propto T \quad (2.1)$$

สมการ (ก) ได้มาจากแบบจำลองของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส ส่วนสมการ (ข) คือกฎของแก๊สอุดมคติ จะเห็นได้ว่าทั้งสองทฤษฎีให้ผลออกมาอย่างเดียวกัน ซึ่งแสดงว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมต่าง ๆ ของแก๊สได้

2.1.2 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจลน์และอุณหภูมิ

จากทฤษฎีจลน์โมเลกุล จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิเคลวิน บ่งบอกได้ถึงพลังงานจลน์เฉลี่ยของอนุภาคของแก๊ส ซึ่งจะเห็นได้จากความสัมพันธ์

$$\frac{PV}{n} = RT = \frac{2}{3} KE$$

$$\text{หรือ} \quad KE = \frac{3}{2} RT \quad (2.3)$$

นั่นคือ พลังงานจลน์ (KE) มีค่าแปรผันตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ จึงเป็นตัวชี้บอกการเคลื่อนที่ของอนุภาคของแก๊ส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานจลน์จะเพิ่มขึ้น ทำให้แก๊สมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น ถ้าอุณหภูมิเป็นศูนย์ (องศาสัมบูรณ์) พลังงานจลน์เป็นศูนย์ นั่นคือ โมเลกุลจะไม่มี การเคลื่อนที่

2.1.3 ความเร็วรากที่สองของค่าเฉลี่ยอัตราความเร็วกำลังสอง

เนื่องจากอุณหภูมิมิมีผลต่อความเร็วในการเคลื่อนที่ของแก๊ส ในการคำนวณหาความเร็วรากที่สองของค่าเฉลี่ยความเร็วกำลังสอง (root mean square velocity, u_{rms}) หรือใช้สัญลักษณ์ $\sqrt{u^2}$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{u^2}$$

u_{rms} หาได้จากความสัมพันธ์ ของสมการ (2.2) และ (2.3)

$$KE = N_A \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right)$$

$$\text{และ} \quad KE = \frac{3}{2} RT$$

ดังนั้น
$$N_A \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right) = \frac{3}{2} RT$$

หรือ
$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{N_A m}$$

เมื่อ
$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = u_{\text{rms}}$$

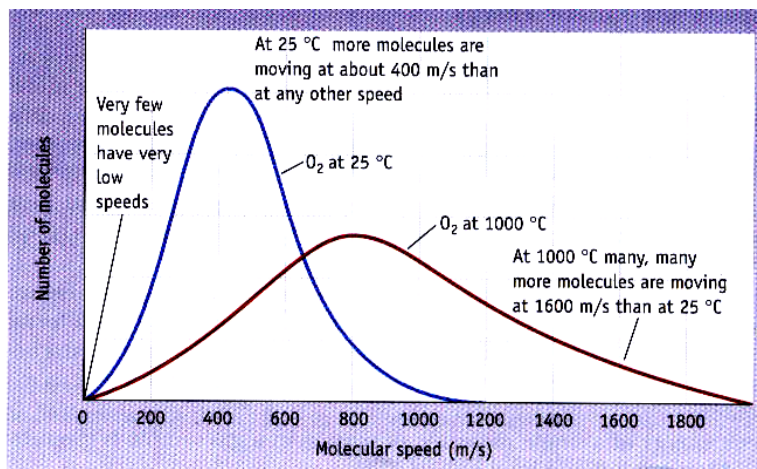
m เป็นมวลของหนึ่งอนุภาค
 mN_A คือ มวลของหนึ่งโมล หรือ มวลโมเลกุลของแก๊ส (M_W)

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_W}} \quad (2.4)$$

ในการคำนวณตามสมการ (2.4) ค่าคงที่ของแก๊ส (R) มีค่า $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ เมื่อจะคำนวณความเร็วของแก๊สในหน่วยเมตรต่อวินาที จึงต้องเปลี่ยนหน่วยของพลังงานจากจูล (J) เป็น $\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$)

2.1.4 การกระจายความเร็วของโมเลกุล

โมเลกุลของแก๊สมีการเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากันและไม่คงที่ เนื่องจากอาจเกิดการชนกันเองหรือชนกับผนังภาชนะบรรจุ ทำให้เกิดการถ่ายเทโมเมนตัมระหว่างโมเลกุลของแก๊สนั้น ตัวอย่างเช่น O_2 มี u_{rms} 500 m s^{-1} ที่ STP แต่โมเลกุล O_2 ส่วนใหญ่มีค่าความเร็วไม่เท่ากับค่านี การแจกแจงความเร็วของโมเลกุลของ O_2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กราฟระหว่างจำนวนโมเลกุลของแก๊ส O_2 กับความเร็ว ที่อุณหภูมิต่าง ๆ
 ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 492)

จากสมการ (2.2) พบว่าอัตราเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล (\bar{u}^2) แปรผันตรงกับอุณหภูมิ ทำให้รูปร่างของกราฟในภาพที่ 2.2 เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิด้วย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเส้นโค้งจะกว้างออกและจุดสูงสุดของกราฟจะเปลี่ยนไปอยู่ที่ตำแหน่งที่ความเร็ว (u) สูงขึ้น แต่ไม่ว่าที่อุณหภูมิต่ำหรือสูง พื้นที่ใต้กราฟต้องมีค่าเท่ากันเสมอ เนื่องจากแสดงถึงจำนวนโมเลกุลทั้งหมด

การแจกแจงความเร็วของอนุภาคในแก๊สอุดมคติ ใช้ความสัมพันธ์ตามกฎการกระจายความเร็วโมเลกุลของแมกซ์เวลล์ - โบลซมันน์ (Maxwell - Boltzmann distribution law) ดังนี้

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-mu^2 / 2K_B T} u^2 du$$

เมื่อ

u คือ ความเร็วในหน่วย ms^{-1}

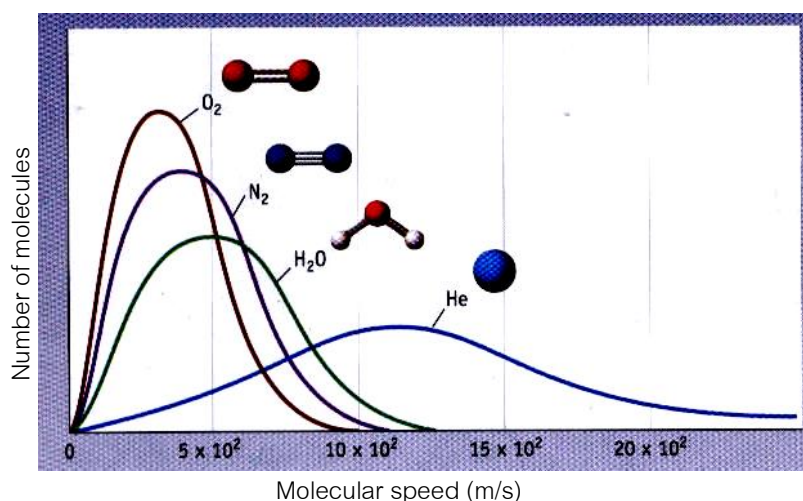
m คือ มวลของแก๊สในหน่วยกิโลกรัม

K_B คือ ค่าคงที่ของโบลซมันน์ มีค่า $1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

$\frac{dN}{N}$ คือ เศษส่วนโมเลกุลของแก๊สที่ความเร็วนั้น ๆ

ภาพที่ 2.3 แสดงการกระจายความเร็วของแก๊สออกซิเจน, ไนโตรเจน, ไอน้ำ และฮีเลียม



ภาพที่ 2.3 การกระจายความเร็วของแก๊สชนิดต่าง ๆ
ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 493)

จากภาพจะเห็นได้ว่า แก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเช่น ฮีเลียม (He) มีแนวโน้มที่จะเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วที่สูงกว่าแก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าเช่น ออกซิเจน (O₂)

จากการอินทิเกรตเทอม $\frac{1}{N} \frac{dN}{du}$ จะได้ค่าความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable velocity, u_{mp}) ซึ่งเป็นความเร็วของโมเลกุลจำนวนมากที่สุด นั่นคือ

$$u_{mp} = \sqrt{\frac{2K_B T}{m}}$$

$$u_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M_w}} \tag{2.5}$$

เมื่อ M_w คือ มวลโมเลกุลของแก๊สในหน่วยกิโลกรัม

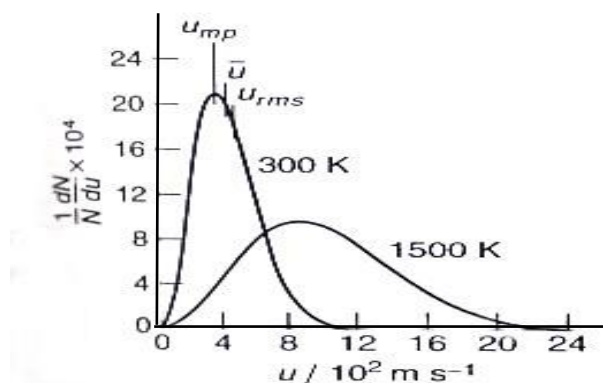
R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

ส่วนอัตราเร็วหรือความเร็วเฉลี่ยของแก๊ส (u_{avg}) หรือ \bar{u} มีค่า

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8K_B T}{m}}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}} \tag{2.6}$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง u_{mp} \bar{u} และ u_{rms} ของแก๊สไนโตรเจนที่ 300 K แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 การกระจายความเร็วของไนโตรเจน

ที่มา (Laidler & Meiser , 1999, p. 31)

อัตราส่วนระหว่างความเร็วทั้งสาม มีค่าดังนี้

$$u_{mp} : \bar{u} : u_{rms} = 1.000 : 1.128 : 1.225$$

ตัวอย่างที่ 2.1 จงคำนวณความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (u_{mp}) ความเร็วเฉลี่ย (\bar{u}) และรากที่สองของความเร็วเฉลี่ย (u_{rms}) ของแก๊สออกซิเจนที่ 25 °C

วิธีทำ คำนวณหา u_{mp} จากสมการ (2.5)

$$\begin{aligned} u_{mp} &= \sqrt{\frac{2RT}{M_w}} \\ &= \left[\frac{2(8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} \\ &= \sqrt{1.55 \times 10^5} \text{ ms}^{-1} \\ u_{mp} &= 393.61 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

คำนวณหา \bar{u} จากสมการ (2.6)

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}} \\ &= \left[\frac{8(8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{\pi (32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} \\ &= 444.14 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

คำนวณหา u_{rms} จากสมการ (2.4)

$$\begin{aligned} u_{rms} &= \sqrt{\frac{3RT}{M_w}} \\ &= \left[\frac{3(8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} \\ &= 482.07 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

หรือคำนวณจากอัตราส่วนของ $u_{mp} : \bar{u} : u_{rms} = 1.000 : 1.128 : 1.225$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ} \quad u_{mp} &= 393.61 \text{ ms}^{-1} \\ \bar{u} &= 393.61 \text{ ms}^{-1} \times 1.128 = 443.99 \text{ ms}^{-1} \\ u_{rms} &= 393.61 \text{ ms}^{-1} \times 1.225 = 482.17 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

การเคลื่อนที่ของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิห้อง มีความเร็วสูงสุดของ u_{rms} เป็น 482 ms^{-1} ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1770 กิโลเมตรต่อชั่วโมง

2.1.5 การชนกันระหว่างโมเลกุล

สมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส (สมการ (2.1) สามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความดัน อุณหภูมิ และจำนวนโมเลกุลของแก๊สได้ นอกจากนี้ยังใช้อธิบายการชนกันของโมเลกุลได้อีกด้วย การศึกษาแรงกระทำระหว่างโมเลกุล จะศึกษาในเรื่องของจำนวนครั้งของการชนในหนึ่งหน่วยเวลา จำนวนครั้งของการชนต่อหน่วยปริมาตรต่อเวลา และระยะห่างของโมเลกุลในการเคลื่อนที่ระหว่างการชนแต่ละครั้ง

2.1.5.1 การชนกันของโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน ในการศึกษาการชนกันของโมเลกุลขนาดเท่ากัน ให้โมเลกุลของแก๊ส A มีรูปร่างเป็นทรงกลมแข็ง มีเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น d_A เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ย \bar{u} ในกล่องทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง $2d_A$ ดังภาพที่ 2.5 พบว่าจำนวนครั้งที่โมเลกุล A ชนกับโมเลกุลอื่น มีค่าเป็น

$$Z_A = \frac{N_A \pi d_A^2 \bar{u}}{V} \quad (2.7)$$

เมื่อ Z_A คือ จำนวนครั้งของการเข้าชนต่อวินาที (หรือความถี่ของการที่โมเลกุล A ชนโมเลกุลอื่น ๆ ในภาชนะ มีหน่วยเป็น s^{-1})

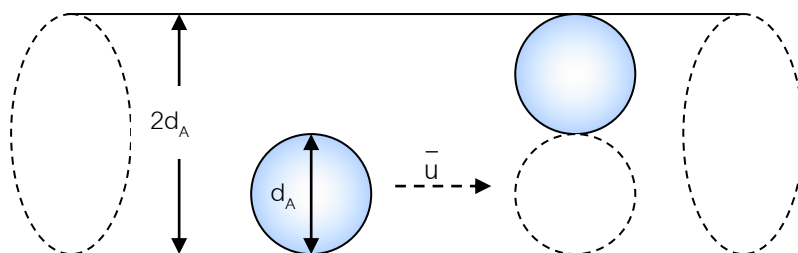
N_A คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊ส A

d_A คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของแก๊ส A

\bar{u} คือ ความเร็วเฉลี่ยของแก๊ส A ได้จากการชนของโมเลกุลใน

$$\text{แนวตั้งฉากมีค่า} = \sqrt{2} \bar{u}_A$$

V คือ ปริมาตรของภาชนะ



ภาพที่ 2.5 การชนกันของโมเลกุลขนาดเท่ากัน

ดังนั้นการเข้าชนกันของโมเลกุลทั้งหมดในหนึ่งหน่วยปริมาตร ในเวลา 1 วินาที มีความถี่ของการชนคือ

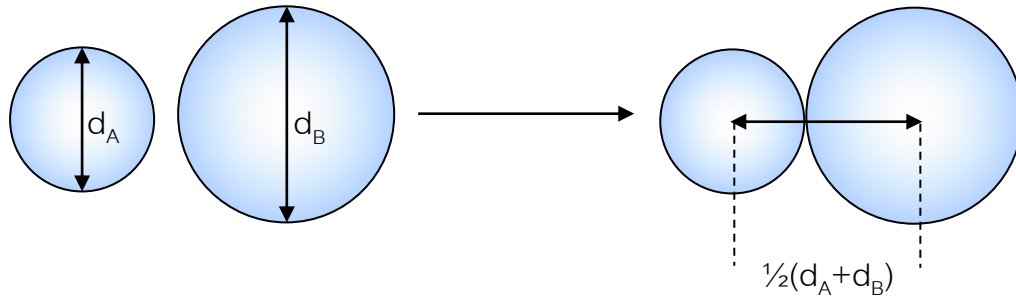
$$\begin{aligned}
 Z_{AA} &= \frac{1}{2} \frac{Z_A N_A}{V} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{N_A \pi d_A^2 \sqrt{2} \bar{u}_A N_A}{V} \\
 Z_{AA} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{N_A}{V} \right]^2 \pi d_A^2 \bar{u}_A \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

เมื่อ \bar{u}_A มีค่า $(8RT/\pi M_w)^{1/2}$

Z_{AA} มีหน่วยเป็น $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$

การคูณ $\frac{1}{2}$ เข้าไปในสมการของ Z_{AA} เพื่อป้องกันการนับซ้ำในการชนกันของโมเลกุลของแก๊ส A

2.1.5.2 การชนกันของโมเลกุลที่มีขนาดต่างกัน การชนกันของโมเลกุลของแก๊ส A ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง d_A และแก๊ส B เส้นผ่านศูนย์กลาง d_B ซึ่งโมเลกุลทั้งสองจะชนกันได้ ต้องมีระยะห่างระหว่างกัน (d_{AB}) เท่ากับระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสอง ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 การชนกันของโมเลกุลขนาดต่างกัน

ถ้าคิดจากแก๊ส A 1 โมเลกุล เข้าชนแก๊ส B จำนวน N โมเลกุลในปริมาตรที่กำหนดจะได้ว่า

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_B}{V}$$

และถ้าแก๊ส B 1 โมเลกุล เข้าชนแก๊ส A จำนวน N โมเลกุลในปริมาตรที่กำหนดจะได้ว่า

$$Z_B = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_A}{V}$$

ดังนั้นความถี่ของการเข้าชนกันของโมเลกุลของแก๊ส A และ B คือ

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_A N_B}{V^2} \quad (2.9)$$

เมื่อ \bar{u}_{AB} คือ ความเร็วสัมพัทธ์ของโมเลกุล A และ B ซึ่งมีค่าเท่ากับ $(\bar{u}_A^2 + \bar{u}_B^2)^{1/2}$

$$\text{หรือ} \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2}$$

$$\text{เมื่อ } \mu_{AB} \text{ คือ มวลลด} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

โดย M_A และ M_B คือ มวลโมเลกุลของแก๊ส A และ B ตามลำดับ

Z_{AB} มีหน่วยเป็น $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$

ตัวอย่างที่ 2.2 แก๊สไนโตรเจนและออกซิเจนบรรจุในภาชนะปริมาตร 1.00 m^3 อุณหภูมิ 300 K

โดยมีความดันย่อยคือ $P_{\text{N}_2} = 80 \text{ kPa}$ และ $P_{\text{O}_2} = 21 \text{ kPa}$ ถ้าเส้นผ่านศูนย์กลางของแก๊ส

ทั้งสองคือ $d_{\text{N}_2} = 3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$ และ $d_{\text{O}_2} = 3.57 \times 10^{-10} \text{ m}$ จงหา Z_A และ Z_{AB} กำหนดให้

$$(\bar{u}_{\text{N}_2}^2 + \bar{u}_{\text{O}_2}^2)^{1/2} \text{ มีค่า } 625 \text{ ms}^{-1}$$

วิธีทำ จำนวนโมเลกุลของแก๊ส N_2 และ O_2 หาได้จากกฎของแก๊สอุดมคติ

จำนวนโมเลกุลของแก๊ส N_2 หาได้จากสมการ

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{(80 \text{ kPa})(1.00 \text{ m}^3)(10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3})}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})}$$

$$= 32.07 \text{ mol}$$

$$\text{แก๊ส } \text{N}_2 \text{ } 32.07 \text{ mol} \text{ มีจำนวนโมเลกุล} = 32.07 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \frac{\text{molecule}}{\text{mol}}$$

$$= 1.93 \times 10^{25} \text{ molecule}$$

จำนวนโมเลกุลของแก๊ส O_2 หาได้จากสมการ

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{(21 \text{ kPa})(1.00 \text{ m}^3)(10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3})}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})}$$

$$= 8.42 \text{ mol}$$

$$\text{แก๊ส } \text{O}_2 \text{ } 8.42 \text{ โมล} \text{ มีจำนวนโมเลกุล} = 8.42 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \frac{\text{molecule}}{\text{mol}}$$

$$= 5.07 \times 10^{24} \text{ molecule}$$

หาจำนวนครั้งของการชนของโมเลกุลแต่ละชนิดจากสมการ

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_B}{V}$$

เมื่อ

$$d_{N_2O_2}^2 = \left[\frac{d_{N_2} + d_{O_2}}{2} \right]^2$$

$$= \left[\left(\frac{3.74 \times 10^{-10} + 3.57 \times 10^{-10}}{2} \right) m \right]^2$$

$$= 1.34 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\bar{u}_{N_2O_2} = (\bar{u}_{N_2}^2 + \bar{u}_{O_2}^2)^{1/2}$$

$$= 625 \text{ ms}^{-1}$$

$$N_{O_2} = 5.07 \times 10^{24} \text{ โมเลกุล}$$

ดังนั้น

$$Z_{N_2} = \frac{\pi (1.34 \times 10^{-19} \text{ m}^2) (625 \text{ ms}^{-1}) (5.07 \times 10^{24})}{1.00 \text{ m}^3}$$

$$= 1.33 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

และ

$$Z_{O_2} = \frac{\pi (1.34 \times 10^{-19} \text{ m}^2) (625 \text{ ms}^{-1}) (1.93 \times 10^{25})}{1.00 \text{ m}^3}$$

$$= 5.08 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

และหาจำนวนครั้งของการชนของโมเลกุลของแก๊ส N_2 และ O_2 จากสมการ (2.9)

$$Z_{N_2O_2} = \frac{\pi d_{N_2O_2}^2 \bar{u}_{N_2O_2} N_{N_2} N_{O_2}}{V^2}$$

$$= \frac{\pi (1.34 \times 10^{-19} \text{ m}^2) (625 \text{ ms}^{-1}) (1.93 \times 10^{25}) (5.07 \times 10^{24})}{(1.00 \text{ m}^3)^2}$$

$$= 2.57 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

2.1.5.3 **ระยะอิสระเฉลี่ย** ระยะอิสระเฉลี่ย (mean free path, λ) คือ ระยะทางเฉลี่ย ที่โมเลกุลใช้ในการเคลื่อนที่เพื่อให้เกิดการชนกัน 1 ครั้งหรือเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\lambda = \frac{\text{ระยะทางที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในหนึ่งหน่วยเวลา}}{\text{จำนวนครั้งที่โมเลกุลชนกันในหนึ่งหน่วยเวลา}}$$

สำหรับแก๊ส A จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\lambda_{AA} &= \frac{\bar{u}_A}{Z_A} \\ &= \frac{\bar{u}_A}{\sqrt{2\pi} d_A^2 \bar{u}_A (N_A / V)} \\ \lambda_{AA} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_A (N_A / V)}\end{aligned}\tag{2.10}$$

ตัวอย่างที่ 2.3 แก๊สออกซิเจนมีรัศมี 1.79×10^{-10} m จงคำนวณหาระยะอิสระเฉลี่ย (λ) ของแก๊สนี้ที่อุณหภูมิ 300 K ความดัน 101.325 kPa

วิธีทำ ระยะอิสระเฉลี่ยของแก๊สออกซิเจนหาได้จากสมการ (2.10)

$$\lambda_{O_2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_{O_2}^2 (N_{O_2} / V)}$$

N_{O_2} / V หาจากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$PV = nRT$$

และ $N = nN_A$

เมื่อ N_A คือ เลขอวกาโดร มีค่า $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

นั่นคือ $PV = \left(\frac{N}{N_A} \right) RT$

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{PN_A}{RT} \\ \frac{N}{V} &= \frac{(101.325 \text{ kPa})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})} \\ &= 2.45 \times 10^{22} \text{ dm}^{-3} \times \frac{10^3 \text{ m}^{-3}}{\text{dm}^{-3}} \\ &= 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \\ d_{\text{O}_2}^2 &= (2 \times 1.79 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 1.28 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \\ \lambda_{\text{O}_2} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} (1.28 \times 10^{-19} \text{ m}^2)(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})} \\ &= 7.18 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

นั่นคือ ระยะทางที่แก๊สออกซิเจนใช้ในการชน 2 ครั้งต่อเนื่องกัน มีค่า 7.18×10^{-8} เมตร

2.2 พฤติกรรมของแก๊สจริง

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส เป็นแบบจำลองที่สร้างขึ้นเพื่อใช้อธิบายพฤติกรรมของแก๊สอุดมคติ ในความเป็นจริงไม่มีแก๊สใดที่เป็นแก๊สอุดมคติอย่างสมบูรณ์ แก๊สแต่ละชนิดจะมีพฤติกรรมแตกต่างกันไป ในการศึกษาถึงพฤติกรรมของแก๊สจริงจึงต้องทราบถึงปัจจัยที่เป็นผลให้เกิดการเบี่ยงเบนไปจากทฤษฎี ดังนี้

2.2.1 สัมประสิทธิ์ความกด

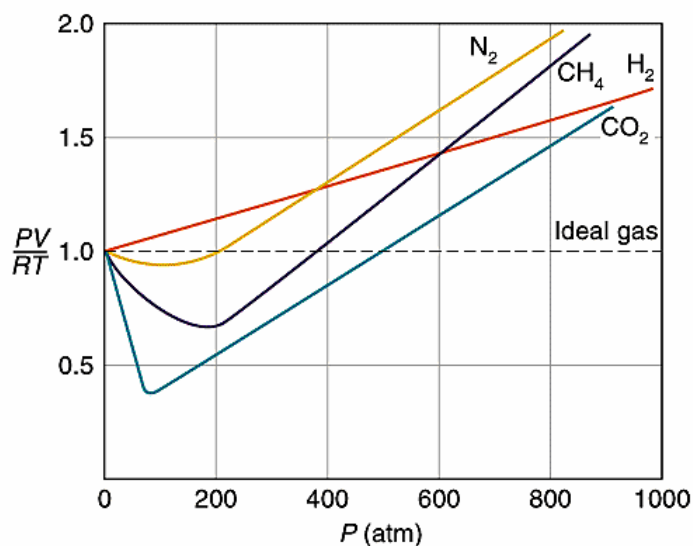
พิจารณากราฟที่เขียนระหว่าง PV/nRT กับ P ของแก๊สต่าง ๆ ในภาพที่ 2.7 โดยที่ค่า PV/nRT เรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์ความกด (compressibility factor) ใช้สัญลักษณ์ Z

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (2.11)$$

ค่า Z เป็นสมบัติเฉพาะตัวของแก๊สจริงแต่ละชนิด และมีค่าเป็น 1 สำหรับแก๊สอุดมคติ

เมื่อ $Z = 1$ แสดงว่า $PV = nRT$

สำหรับแก๊สจริง ค่า Z จะแปรผันตามความดันและแปรผกผันกับอุณหภูมิ



ภาพที่ 2.7 กราฟระหว่างค่า Z กับ P ของแก๊ส H_2 , N_2 , CH_4 และ CO_2 ที่ $0\text{ }^{\circ}C$
ที่มา (Zumdahl, 1995, p.168)

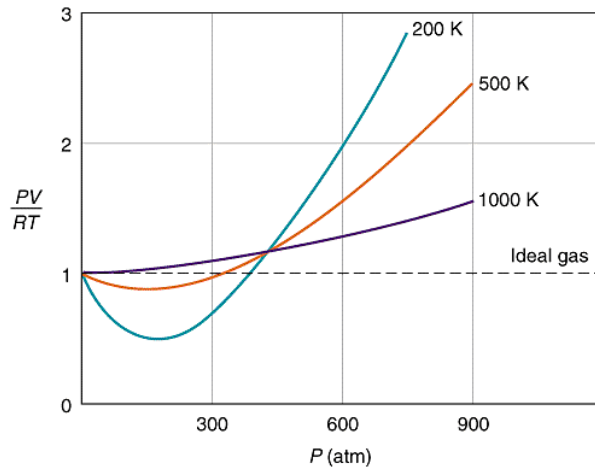
จากภาพที่ 2.7 จะเห็นได้ว่า แก๊สแต่ละชนิดมีพฤติกรรมแตกต่างกันไป การเบี่ยงเบนจากความสมบูรณ์แบบจะแตกต่างกัน แต่จะมีค่า Z ใกล้เคียงกับ 1 เมื่อมีความดันต่ำมาก ๆ

สำหรับกราฟระหว่าง ค่า Z กับ P ของแก๊สไนโตรเจน (N_2) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 2.8 จากภาพ จะเห็นได้ว่า แก๊สจริงอาจมีค่า Z มากกว่า หรือน้อยกว่า 1 ก็ได้

ถ้าค่า $Z > 1$; $PV > nRT$ แสดงว่า แก๊สนั้นมีความกดต่ำกว่าแก๊สอุดมคติ

ถ้าค่า $Z < 1$; $PV < nRT$ แสดงว่า แก๊สนั้นมีความกดสูงกว่าแก๊สอุดมคติ

โดยทั่วไปที่อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศ ค่า $Z < 1$ แต่ที่ความดันสูงไม่ว่าที่อุณหภูมิต่ำเท่าใดค่า $Z > 1$ เสมอ



ภาพที่ 2.8 กราฟระหว่างค่า Z กับ P ของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 200 K, 500 K และ 1000 K ที่มา (Zumdahl, 1995, p.168)

ภาพที่ 2.8 คือ ค่า Z กับ P ของแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า Z จะใกล้เคียงกับ 1 มากขึ้นหรือมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติมากขึ้น จึงสามารถสรุปได้ว่า แก๊สจริงมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติ ที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง

2.2.2 สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์

แวนเดอร์วาลส์ (Johannes Diderik van der Waals) นักฟิสิกส์ชาวเนเธอร์แลนด์ ค้นพบว่า การที่แก๊สจริงมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนจากแก๊สอุดมคติ เนื่องมาจากสาเหตุสำคัญ 2 ประการ คือ ปริมาตร และแรงกระทำระหว่างอนุภาคซึ่งมีผลโดยตรงต่อความดัน

2.2.2.1 ปริมาตร ปริมาตรของแก๊สจริงมีการเบี่ยงเบนไปดังนี้

จากกฎของแก๊สอุดมคติคือ $PV = nRT$

ถ้าให้ V เป็นปริมาตรของภาชนะ (V_{real}) เนื่องจากแก๊สจริงมีขนาดที่แน่นอน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง d ดังนั้นบริเวณที่มีปริมาตรน้อยกว่า $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$ โมเลกุลของแก๊สจะเคลื่อนที่ผ่านไม่ได้ ปริมาตรนี้เรียกว่า ปริมาตรหวงห้าม หรือปริมาตรส่วนลด(excluded volume) ดังภาพที่ 2.9 โดยที่ปริมาตรหวงห้ามของแก๊ส 1 โมเลกุลหาได้จาก

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรหวงห้าม} &= \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right] \\ &= 4 \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \right] = 4 \text{ เท่าของปริมาตรจริงของแก๊ส} \end{aligned}$$

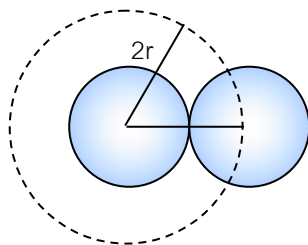
ดังนั้นปริมาตรที่แก๊สใช้ในการเคลื่อนที่ได้จริง ๆ คือปริมาตรของภาชนะที่หักปริมาตรของแก๊สออกแล้ว นั่นคือ

$$V = V - nb \quad (2.12)$$

เมื่อ n เป็นจำนวนโมเลกุลของแก๊ส

และ b เป็นค่าคงที่ซึ่งได้จากการทดลอง

ค่า nb นี้เรียกว่าปริมาตรหวงห้าม หรือปริมาตรส่วนลด



ภาพที่ 2.9 ปริมาตรหวงห้ามของแก๊ส

ที่มา (ปริญญา อรุณวิสุทธิ, 2537, หน้า 20)

2.2.2.2 ความดัน การเคลื่อนที่ชนกับผนังภาชนะของอนุภาคของแก๊ส ทำให้เกิดความดันน้อยกว่าที่ควรจะเป็น อันเป็นผลเนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของแก๊ส โดยความดันที่ลดลงเป็นผลเนื่องมาจาก

(1) แรงที่ลดลงในการชนแต่ละครั้ง แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้น (n/v)

(2) ความถี่ของการชน เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น (n/v)

การที่ความดันของแก๊สลดลง เนื่องมาจากปัจจัยทั้ง 2 ดังกล่าวข้างต้น สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$P \propto (n/v)(n/v) = a (n/v)^2 \quad (2.13)$$

นั่นคือ ความดันของแก๊สอุดมคติ จะสูงกว่าความดันจริงเป็นปริมาณ

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + (n/v)^2 a \quad (2.14)$$

เมื่อ P_{real} คือ ความดันของแก๊สที่ได้จากการทดลอง

a คือ ค่าคงที่จากการทดลอง

แทนค่า P และ V ของแก๊สจริงเข้าไปในสมการของแก๊สอุดมคติ

$$PV = nRT$$

จะได้ว่า

$$\left(P + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT \quad (2.15)$$

สมการ (2.15) เป็นสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ ค่าคงที่ a และ b ของแก๊สแต่ละชนิด จะแตกต่างกันไปและหาได้จากการทดลอง โดยที่ a เป็นค่าคงที่สำหรับปรับความดัน และ b เป็นค่าคงที่สำหรับปรับปริมาตร ตารางที่ 2.1 แสดงค่าคงที่ a และ b สำหรับแก๊สบางชนิด

ตารางที่ 2.1 ค่าคงที่ a และ b สำหรับแก๊สบางชนิด

แก๊ส	a ($\text{dm}^6 \text{atm mol}^{-2}$)	b ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.2107	0.01709
Ar	1.3450	0.03219
Kr	2.3180	0.03978
Xe	4.1940	0.05105
H ₂	0.2444	0.02661
N ₂	1.3900	0.03913
O ₂	1.3600	0.03183
Cl ₂	6.4930	0.05622
CO ₂	3.5920	0.04267
NH ₃	4.1700	0.03707
H ₂ O	5.4640	0.03049
CH ₄	2.2530	0.04278
CH ₃ OH	9.5230	0.06702
C ₆ H ₆	18.0000	0.11500

ที่มา (Porile, 1987, p. 118)

การที่แก๊สจริงมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติที่ความดันต่ำ และ อุณหภูมิสูงเนื่องมาจากเหตุผลดังนี้

ที่ความดันต่ำ ปริมาตรของแก๊สมีน้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาตรรวมของภาชนะ จึงอนุมานได้ว่า ปริมาตรที่แก๊สใช้เคลื่อนที่ได้ มีค่าเท่ากับปริมาตรของภาชนะ ส่วนที่ความดันสูง ปริมาตรของแก๊สปรากฏชัดเจนขึ้น เมื่อเทียบกับปริมาตรรวม ปริมาตรที่อนุภาคของแก๊สใช้ในการเคลื่อนที่จึงมีน้อยกว่าที่ความดันต่ำ ทำให้แก๊สมีการเบี่ยงเบนจากกฎของแก๊สอุดมคติ

สำหรับอุณหภูมิจากการที่แก๊สจริงมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงอนุภาคมีพลังงานจลน์สูง จึงเคลื่อนที่ได้เร็วมากขึ้น ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีความสำคัญน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

ตัวอย่างที่ 2.4 จงหาค่าความดันของแก๊สมีเทนที่คำนวณจากสมการของแก๊สอุดมคติและสมการของแวนเดอร์วาลส์ กำหนดให้แก๊ส 2.5 โมล มีปริมาตร 10 dm^3 อุณหภูมิ 100°C ที่ความดันบรรยากาศ

วิธีทำ หาความดันของแก๊สมีเทนจากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{(2.5 \text{ mol})(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373.15 \text{ K})}{10 \text{ dm}^3}$$

$$= 7.66 \text{ atm}$$

สำหรับความดันของแก๊สมีเทนจากสมการของแวนเดอร์วาลส์ หาได้จากสมการ (2.15)

$$\left(P + \left(\frac{n}{v} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{n^2 a}{v^2}$$

จากตารางที่ 2.1 ค่า a ของมีเทนมีค่า $2.253 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$

b ของมีเทนมีค่า $0.04278 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$P = \left[\frac{(2.5 \text{ mol})(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373.15 \text{ K})}{(10 \text{ dm}^3) - (2.5 \text{ mol} \times 0.04278 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} \right] - \left[\frac{(2.5 \text{ mol})^2 (2.253 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2})}{100 \text{ dm}^6} \right]$$

$$\begin{aligned}
 P &= \left(\frac{76.55 \text{ dm}^3 \text{ atm}}{9.89 \text{ dm}^3} \right) - (0.14 \text{ atm}) \\
 &= 7.74 - 0.14 \text{ atm} \\
 &= 7.60 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

ดังนั้นความดันของแก๊สมีเทน ที่คำนวณได้จากสมการของแก๊สอุดมคติมีค่า 7.66 atm ในขณะที่ความดันที่คำนวณได้จากสมการของแวนเดอร์วาลส์ มีค่า 7.60 atm

2.2.3 สมการสภาวะแบบอื่น ๆ

นอกจากสมการสภาวะของแวนเดอร์วาลส์แล้ว ยังมีผู้เสนอสมการสภาวะอื่น ๆ เพื่ออธิบายพฤติกรรมของแก๊สจริง ดังนี้

2.2.3.1 สมการของเบิร์ตเทลอต (Berthelot equation) มีรูปสมการคือ

$$\left(P + \frac{n^2 a T}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (2.16)$$

ได้มีการปรับปรุงสมการ (2.16) เพื่อให้ใช้ได้ที่ดีที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ดังนี้

$$P = \left(\frac{RT}{V} \right) \left(1 + \frac{a}{128T_r} - \frac{27}{64T_r^3} P_r \right) \quad (2.17)$$

2.2.3.2 สมการของไดเทอร์ซิ (Dieterici equation) มีรูปสมการดังนี้

$$(P e^{na/VRT}) (V - nb) = nRT \quad (2.18)$$

$$\text{โดยที่ } a = 4R^2 T_c^2 / e^2 P_c$$

$$b = RT_c / e^2 P_c$$

$$P_c = a / 4e^2 b^2$$

$$V_c = 2b$$

$$T_c = a / 4bR$$

$$\text{และ } P_r = [e^{2T_r} / (2V_r - 1)] e^{-2/T_r V_r}$$

สมการของเรดลิชและวอง (Redlich and Kwong equation) มีรูป
สมการดังนี้

$$\left[P + \frac{n^2 a}{T^{1/2} V(V + nb)} \right] (V - nb) = nRT \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } a &= \frac{0.4275 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \\ b &= \frac{0.0866 R T_c}{P_c} = 0.260 \bar{V}_c \\ T_r &= \frac{11.5 T_r}{3.85 V_r - 1} - \frac{14.8}{T_r^{1/2} V_r (3.85 V_r + 1)} \\ z &= 0.333 \frac{p_r \bar{V}_r}{T_r} \end{aligned}$$

ค่า a และ b ของสมการเหล่านี้ หาได้จากข้อมูลของจุดวิกฤต (critical point) ของกราฟที่เขียนระหว่างความดันและปริมาตรของแก๊สที่อุณหภูมิคงที่ ค่าความดันวิกฤต (critical pressure, P_c) ปริมาตรวิกฤต (critical volume, V_c) และอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) ของแก๊สชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิที่จุดวิกฤต ของแก๊สชนิดต่าง ๆ

แก๊ส	P_c (bar)	V_c (dm ³ mol ⁻¹)	T_c (K)
H ₂	12.97	0.066	33.2
He	2.29	0.058	5.2
CH ₄	46.30	0.099	190.6
NH ₃	112.80	0.072	405.5
H ₂ O	221.10	0.058	647.2
CO	35.00	0.093	132.9
Ne	29.20	0.042	44.4
N ₂	33.90	0.090	126.2

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

แก๊ส	P_c (bar)	V_c (dm ³ mol ⁻¹)	T_c (K)
NO	65.90	0.058	179.2
O ₂	50.80	0.076	154.8
HCl	82.70	0.087	324.6
Ar	48.60	0.075	150.7
CO ₂	73.80	0.094	304.2
SO ₂	78.80	0.122	430.6
n-C ₅ H ₁₂	33.60	0.310	470.1
Cl ₂	77.10	0.124	417.0
C ₆ H ₆	48.80	0.256	562.0
Kr	55.00	0.107	209.4
Xe	58.70	0.119	289.8

ที่มา (ปริญญา อรุณวิสุทธิ, 2537, หน้า 22)

สำหรับค่าความดันลด (reduced pressure, P_r) ปริมาตรลด (reduced volume, V_r) และอุณหภูมิลด (reduced temperature, T_r) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

และสำหรับสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ สามารถใช้ข้อมูลที่จุดวิกฤตมาหาความสัมพันธ์ได้เช่นกัน จากสมการ (2.15)

$$\left(P + \left(\frac{n}{v} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT$$

ที่จุดวิกฤต การเปลี่ยนแปลงความดันต่อปริมาตรเป็นศูนย์ นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{และ} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

สำหรับแก๊ส 1 โมล จะได้ว่า

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3} = 0 \quad (2.20)$$

$$\text{และ} \quad \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} = 0 \quad (2.21)$$

จากสมการ (2.21) ให้ $P = P_c$, $T = T_c$ และ $V/n = \bar{V}_c$ ดังนั้น

$$P_c = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - nb} - \frac{a}{\bar{V}_c^2}$$

$$\text{และ} \quad b = \frac{\bar{V}_c}{3}$$

$$a = 3P_c \bar{V}_c^2$$

$$R = \frac{8P_c \bar{V}_c}{3T_c}$$

จัดรูปสมการใหม่ จะได้ว่า

$$\bar{V}_c = 3b$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรลดและปริมาตรวิกฤต จะได้ว่า

$$\bar{V} = 3b\bar{V}_r$$

ในทำนองเดียวกัน

$$P = \frac{a}{27b^2}P_r$$

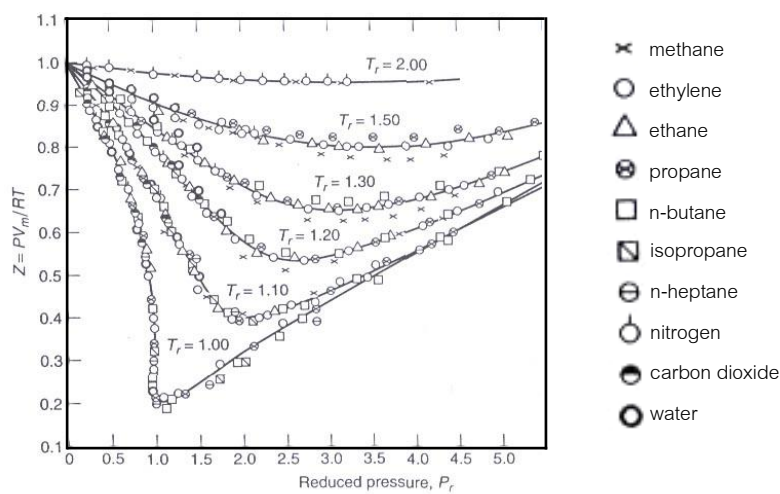
$$\text{และ} \quad T = \frac{8a}{27bR}T_r$$

แทนค่า \bar{V} , P และ T ลงในสมการ (2.21) จะได้ว่า

$$\left[P_r + \frac{3}{\bar{V}_r^2}\right]\left[\bar{V}_r - \frac{1}{3}\right] = \frac{8}{3}T_r \quad (2.22)$$

สมการ (2.22) คือ สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ ที่ทำการปรับปรุงเพื่อให้ใช้ได้กับแก๊สจริง

ภาพที่ 2.10 เขียนระหว่างค่า z กับ P_r ของแก๊สจริงที่ T_r ต่าง ๆ กัน จากภาพจะเห็นได้ว่าแก๊สจริงมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติ ในรูปแบบที่คล้ายคลึงกัน หรือเรียกว่ามีการเบี่ยงเบนแบบสอดคล้องกัน เรียกสมการนี้ว่ากฎแห่งสถานะสอดคล้อง (law of corresponding state)



ภาพที่ 2.10 กราฟระหว่างค่า z กับ P_r ของแก๊สบางชนิด

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 40)

สรุป

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส เป็นทฤษฎีที่ใช้ศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลของแก๊ส โดยใช้แบบจำลองที่ว่า อนุภาคมีขนาดเล็กมาก เคลื่อนที่ได้ตลอดเวลา และความดันเกิดจากการเคลื่อนที่ชนผนัง โดยที่อนุภาคไม่มีแรงกระทำต่อกัน และพลังงานจลน์เฉลี่ยของอนุภาคขึ้นกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ของแก๊สนั้น

ผลของทฤษฎีนี้พบว่ามีความสอดคล้องกับกฎของแก๊สอุดมคติ นอกจากนี้ยังสามารถใช้หาค่าพลังงานจลน์ และค่าความเร็วแบบต่าง ๆ ของโมเลกุล ซึ่งพบว่า $u_{mp} : \bar{u} : u_{rms}$ มีค่าเท่ากับ 1.000 : 1.128 : 1.225

การชนกันของโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน (Z_{AA}) และการชนกันของโมเลกุลต่างขนาดกัน (Z_{AB}) หาได้จากสมการ

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{N_A}{V} \right)^2 \pi d_A^2 \bar{u}_A$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_A N_B}{V^2}$$

ระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลใช้ในการเคลื่อนที่ต่อการชนกัน 1 ครั้ง เรียกว่าระยะอิสระเฉลี่ย (λ) ซึ่งหาได้จากจากระยะทางที่โมเลกุลเคลื่อนที่ต่อจำนวนครั้งที่โมเลกุลชนกัน ในหนึ่งหน่วยเวลาดังสมการ

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{Z}$$

สำหรับแก๊สจริงจะมีพฤติกรรมที่เบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติ โดยการใช้ค่าสัมประสิทธิ์ความกด (Z) บอกความเบี่ยงเบนนั้น สำหรับแก๊สอุดมคติค่า $Z = 1$ ส่วนแก๊สจริงค่า Z อาจมากกว่าหรือน้อยกว่า 1 ก็ได้ ซึ่งโดยทั่วไปที่อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศ ค่า Z มีค่าน้อยกว่า 1 แต่ที่ความดันสูง ไม่ว่าจะมีความหนาแน่นเท่าใด ค่า Z มีค่ามากกว่า 1 เสมอ

แวนเดอร์วาลส์ ค้นพบว่า การที่แก๊สจริงมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนจากแก๊สอุดมคติเนื่องจากแก๊สจริงมีปริมาตรและแรงกระทำระหว่างอนุภาคจึงปรับสมการของแก๊สอุดมคติ ทำให้เกิดสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ขึ้น ซึ่งมีรูปสมการดังนี้

$$\left(P + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT$$

นอกจากสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์แล้ว ยังมีสมการสถานะอื่น ๆ เช่น สมการของเบิร์ตเทลอต สมการของไดเทอริซี และสมการของเรดลิชและวอง

คำถามท้ายบท

1. แก๊สไนโตรเจน (N_2) บรรจุในภาชนะทรงกระบอกความดัน 1×10^{-9} torr ที่ $25^\circ C$ จงคำนวณหาความเร็วเฉลี่ย (\bar{u}), ระยะอิสระเฉลี่ย และความถี่ของการชน (Z_{AA}) เมื่อกำหนดให้ d_N มีค่า 395 pm
2. แก๊สอีเทน (C_2H_6) จำนวน 10 โมล มีปริมาตร 4.860 L ที่ $27^\circ C$ จงคำนวณหาความดันของแก๊สนี้เมื่อ (ก) ใช้สมการของแก๊สอุดมคติและ (ข) ใช้สมการของแวนเดอร์วาลส์ กำหนดให้ $a = 5.489 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.06380 \text{ L mol}^{-1}$
3. ค่าความเร็วเฉลี่ยของแก๊ส (\bar{u}) จะเปลี่ยนไปเท่าไร ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนจาก 300 K เป็น 400 K
4. จงคำนวณหาค่า Z_{AA} ของแก๊สอาร์กอน ที่อุณหภูมิ $25^\circ C$ ความดัน 1.00 bar กำหนดให้ค่า d มีค่า $3.84 \times 10^{-10} \text{ m}$
5. จงคำนวณหาค่าระยะอิสระเฉลี่ยของแก๊สอาร์กอน ที่อุณหภูมิ $20^\circ C$ ความดัน 1.00 bar กำหนดให้ค่า d มีค่า $3.84 \times 10^{-10} \text{ m}$
6. แก๊สไนโตรเจนบรรจุในภาชนะทรงกระบอกความดัน 100 kPa ปริมาตร 2.00 dm^3 ที่ 298.15 K โดยมีน้ำหนักโมเลกุล $28.0134 \text{ g mol}^{-1}$ จงคำนวณหา
 - 6.1 จำนวนโมลของแก๊ส
 - 6.2 จำนวนโมเลกุลของแก๊ส
 - 6.3 ความเร็วเฉลี่ยของแก๊ส
 - 6.4 พลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊ส
7. ความดันของแก๊สคลอรีนปริมาณ 17.5 กรัม ปริมาตร 0.8 dm^3 ที่ 273.15 K ที่คำนวณได้จากสมการของแก๊สอุดมคติ และสมการสภาวะของแวนเดอร์วาลส์มีค่าต่างกันเท่าไร
8. ถ้า u_{rms} ของแก๊สชนิดหนึ่งมีค่า 411 ms^{-1} ที่ 273.15 K จงหา
 - 8.1 น้ำหนักโมเลกุลของแก๊ส
 - 8.2 u_{mp} และ \bar{u}

บทที่ 3

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

อุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics) มาจากคำว่า เทอร์มัล (thermal) คือ ความร้อน และไดนามิกส์ (dynamics) คือ การเคลื่อนไหว หรือแปลความได้ว่า อุณหพลศาสตร์ คือ การศึกษาเกี่ยวกับการพลังงานที่เปลี่ยนไปในระหว่างที่มีการเปลี่ยนแปลง ทั้งทางเคมี และทางกายภาพ รวมถึงศึกษากฎต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปพลังงาน

วิชาอุณหพลศาสตร์ ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติมหภาคของระบบในสมดุล และความแตกต่างระหว่างสมบัติเหล่านี้ของสภาวะสมดุลตั้งแต่สองสภาวะขึ้นไป โดยไม่เน้นการศึกษาพฤติกรรมระดับโมเลกุล อะตอมหรืออิเล็กตรอน จะเน้นเฉพาะสมบัติมหภาคที่วัดได้จากการทดลองเท่านั้น เช่น ความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ เป็นต้น ซึ่งสมบัติเหล่านี้ถือเป็นสิ่งกำหนดสภาวะของระบบ โดยมีจุดเริ่มต้นจากการศึกษาการเปลี่ยนรูปของพลังงาน ทำให้ได้มาซึ่งข้อสรุป ซึ่งเป็นหัวใจของกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ว่า พลังงานไม่อาจสูญหาย หรือสร้างขึ้นใหม่ แต่สามารถเปลี่ยนรูปได้

อุณหพลศาสตร์สามารถทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ แต่ไม่ได้บ่งบอกถึงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยมีหลักการที่สำคัญ 2 ข้อคือ

- (1) พลังงานไม่สูญหายหรือเกิดขึ้นเองแต่สามารถเปลี่ยนรูปได้
- (2) ระบบทุกระบบจะปรับตัวเพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุล

3.1 นิยามสำคัญ

ในการศึกษาอุณหพลศาสตร์ มีคำศัพท์เฉพาะทางที่จำเป็นต้องเข้าใจให้ตรงกัน โดยคำศัพท์ต่าง ๆ มีนิยาม ดังนี้

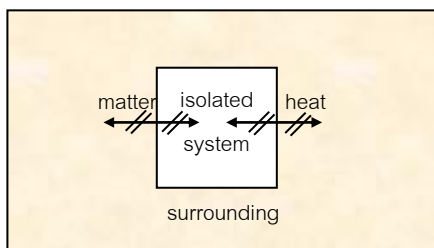
3.1.1 ระบบ

ระบบ (system) หมายถึง ส่วนของสิ่งที่ต้องการศึกษา ส่วนที่เหลือทั้งหมดเรียกว่า สิ่งแวดล้อม (surrounding) ระบบแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

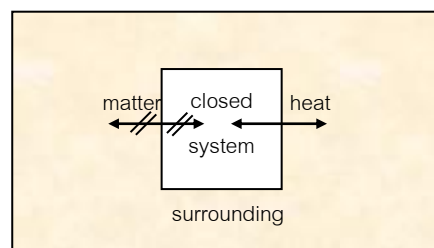
(1) ระบบโดดเดี่ยว (isolated system) ได้แก่ ระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและมวลสารกับสิ่งแวดล้อม

(2) ระบบปิด (closed system) ได้แก่ ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อม แต่ไม่มีการแลกเปลี่ยนมวลสาร

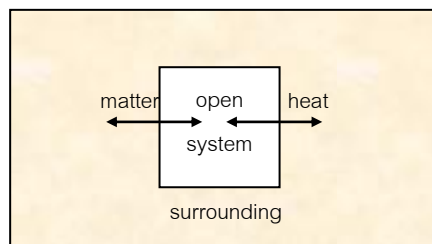
(3) ระบบเปิด (opened system) ได้แก่ ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและมวลสารกับสิ่งแวดล้อมได้ ภาพที่ 3.1 (ก) (ข) และ(ค) แสดงระบบทั้งสามแบบ



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 3.1 ระบบทั้ง 3 แบบ คือ (ก) ระบบโดดเดี่ยว (ข) ระบบปิด และ (ค) ระบบเปิด
ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 7)

3.1.2 สมบัติของสภาวะ

สมบัติของสภาวะ (state property) คือ สิ่งที่มีเอกลักษณ์เฉพาะของระบบนั้น ๆ ถ้ามีการกำหนดสมบัติอย่างเพียงพอจะทำให้ทราบสภาวะ (state) ของระบบซึ่งแบ่งได้เป็น

(1) สมบัติเอกซ์เทนซีฟ (extensive property) เป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับขนาดหรือปริมาณของระบบ เช่น มวล ปริมาตร และจำนวนโมลของสาร เป็นต้น

(2) สมบัติอินเทนซีฟ (intensive property) เป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นอยู่กับขนาดหรือปริมาณของระบบ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และความหนาแน่น เป็นต้น

3.1.3 ฟังก์ชันสภาวะ

ฟังก์ชันสภาวะ (state function) เป็นปริมาณหรือสมบัติที่จำเป็นจะต้องให้ระบบเพื่อใช้บอกสภาวะของระบบ ซึ่งมีลักษณะสำคัญ 2 ข้อ คือ

(1) เมื่อกำหนดค่าฟังก์ชันอย่างน้อย 2-3 ค่า ฟังก์ชันสภาวะหรือสมบัติอื่นจะถูกกำหนดตามทันที

(2) ขึ้นอยู่กับขั้นเริ่มต้น (initial state) และขั้นสุดท้าย (final state) ของระบบเท่านั้น ไม่ขึ้นกับขั้นที่อยู่กลางระหว่างขั้นต้นและขั้นสุดท้าย ถ้าให้ X_1 เป็นขั้นเริ่มต้น และ X_2 เป็นขั้นสุดท้าย จะได้ว่า

$$\Delta X = X_2 - X_1$$

Δ (เดลตา, delta) เป็นการเปลี่ยนแปลงระหว่างขั้นสุดท้ายและขั้นเริ่มต้น

ตัวอย่างเช่น พลังงานศักย์ (potential energy, E) คำนวณได้จากสูตร

$$E = mgh$$

หรือ $\Delta E = mg\Delta h$

ในการยกตั่งหนังสือมวล m ขึ้นตึก 4 ชั้น พลังงานศักย์ที่เกิดขึ้น มีค่า ΔE

โดยที่ ΔE คือ พลังงานศักย์ที่เปลี่ยนแปลงไป

m คือ มวลของหนังสือ

g คือ แรงโน้มถ่วงของโลก

Δh คือ ความสูงของตึก 4 ชั้น

แต่ถ้ายกตั่งหนังสือกลับลงไปที่จุดเดิม ค่า $\Delta E = 0$ เนื่องจากจุดเริ่มต้น และจุดสุดท้ายเป็นจุดเดียวกัน ($\Delta h = 0$) หรือเขียนได้ว่า

$$\oint dE = 0$$

เมื่อ \oint คือ อินทิกรัลรอบวิถีปิด (integral around a closed path)

และ E คือ พลังก์ชนสถานะ

ในทางคณิตศาสตร์ พลังก์ชนสถานะมีสมบัติดังนี้

$$(1) \quad \Delta E = \int_A^B dE$$

เมื่อ dE คือ อนุพันธ์แม่นตรง (exact differential) และ

$$\oint dE = 0$$

$$(2) \quad \text{ถ้า} \quad E = E(x,y)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_x dy$$

(3) อันดับของอนุพันธ์สามารถสลับที่กันได้ ดังสมการ

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

3.1.4 กระบวนการผันกลับได้

กระบวนการผันกลับได้ (reversible process) เป็นกระบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ ทำให้ทุก ๆ จุดในระบบมีสมบัติแบบเดียวกันในทุกขณะเวลา ส่วนกระบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process) ทุก ๆ จุดในระบบมีสมบัติไม่เหมือนกันในทุกขณะเวลา ตัวอย่างเช่น การดึงหลอดฉีดยาที่มีแก๊สบรรจุอยู่ภายใน ถ้ามีการดึงก้านหลอดช้า ๆ ความดันภายนอกจะเท่ากับความดันภายในตลอดเวลาที่มีการดึงก้านหลอด แต่ถ้ามีการดึงก้านหลอดอย่างรวดเร็ว จะทำให้ความดันในแต่ละส่วนไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงแบบแรกเรียกว่า กระบวนการผันกลับได้ ส่วนการเปลี่ยนแปลงแบบที่สองเรียกว่า กระบวนการผันกลับไม่ได้

กระบวนการผันกลับได้ เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นหลายขั้นตอนอย่างต่อเนื่อง โดยที่แต่ละขั้นตอนจะอยู่ในภาวะสมดุลกับสภาพแวดล้อม กระบวนการผันกลับได้สามารถกล่าวโดยสรุป คือ

- (1) แรงขับในแต่ละขั้นมากกว่าแรงต้านเพียงเล็กน้อยตลอดกระบวนการ
- (2) ปฏิกริยาเกิดขึ้นหลายขั้นตอนอย่างต่อเนื่อง แต่ละขั้นตอนระบบจะอยู่ในสมดุลกับสิ่งแวดล้อม
- (3) กระบวนการผันกลับได้ ใช้เวลายาวนาน
- (4) งานที่ได้ในกระบวนการผันกลับได้เป็นงานสูงสุดที่เป็นไปได้

ข้อสังเกต

- (1) แรงต้านที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ไม่ว่าจะในทิศทางใด จะทำให้กระบวนการกลับทิศทางทันที
- (2) กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองเป็นแบบไม่ผันกลับ และงานที่ได้จะไม่เป็นงานสูงสุด

3.2 งานและความร้อน

งานเกิดขึ้นเมื่อมีแรงกระทำต่อวัตถุหรือระบบ จนเกิดการเคลื่อนที่ในแนวแรงนั้น ถ้าวัตถุหยุดนิ่งหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ก็ไม่มีงานเกิดขึ้น หรือเขียนสมการทางกลศาสตร์ได้ ดังนี้

$$\text{งาน} = \text{แรง (ที่กระทำต่อวัตถุ)} \times \text{ระยะทาง (ที่ทำให้วัตถุเกิดการเคลื่อนที่ตามแนวแรง)}$$

$$W = Fd$$

มีหน่วยเป็น จูล (Joule, J)

3.2.1 การกำหนดเครื่องหมายของงาน

เนื่องจากอุณหพลศาสตร์เป็นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับการถ่ายเทพลังงานระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม จึงมีการกำหนดเครื่องหมายของงานขึ้น เพื่อบอกทิศทางของการกระทำโดยใช้ระบบเป็นหลัก นั่นคือ

งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ (work done on system) มีเครื่องหมายบวก (+)

งานที่ระบบกระทำ (work done by system) มีเครื่องหมายลบ (-)

ดังนั้น เครื่องหมายบวกจึงบ่งบอกถึงพลังงานรับเข้าระบบ และเครื่องหมายลบ บ่งบอกถึงพลังงานออกจากระบบ

สำหรับการขยายตัวของแก๊ส ($V_2 > V_1$) เป็นการทำงานโดยระบบ เครื่องหมาย จึงเป็นลบ (-) ส่วนการหดตัวของแก๊ส โดยถูกอัดหรือถูกกด ($V_2 < V_1$) เป็นการทำงานโดยสิ่งแวดล้อม เครื่องหมายจึงเป็นบวก (+) นอกจากงานที่คำนวณได้จากแรงและระยะทางแล้ว ยังมีงานประเภท อื่น ๆ อีก ตารางที่ 3.1 แสดงการคำนวณงานชนิดอื่น ๆ นอกเหนือจากงานกล

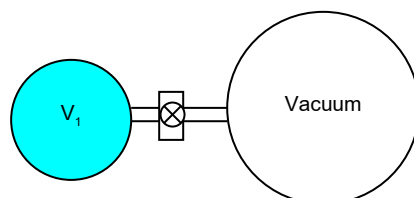
ตารางที่ 3.1 การคำนวณงานชนิดต่าง ๆ

สมบัติอินเทนซีฟ	สมบัติเอกซเทนซีฟ	งาน
แรงตึง (tension, f)	ระยะทาง (distance, l)	fdl
แรงตึงผิว (surface tension, r)	พื้นที่ (area, A)	rdA
ความดัน (pressure, P)	ปริมาตร (volume, V)	$-PdV$
แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, E)	ประจุ (charge, Q)	EdQ
สนามแม่เหล็ก (magnetic field, H)	magnetization (M)	HdM

ที่มา (วิโรจน์ ปิยวัชรพันธุ์, 2540, หน้า 225)

3.2.2 งานจากการขยายตัว

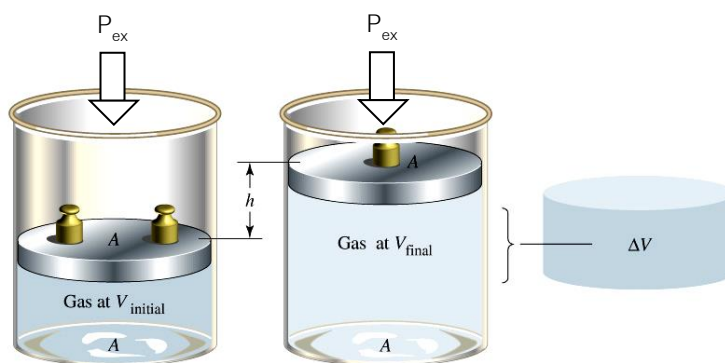
การขยายตัวของแก๊ส อาจทำให้เกิดงานขึ้นหรือไม่ก็ได้ พิจารณาการขยายตัวของ แก๊สเข้าสู่สุญญากาศจากทรงกลมเล็กด้านซ้าย ปริมาตร 0.400 dm^3 ความดัน 6.00 atm ในภาพที่ 3.2 เมื่อเปิดวาล์ว แก๊สจะขยายตัวเข้าไปในทรงกลมใหญ่ ปริมาตร 1.20 dm^3 (ซึ่งเป็นสุญญากาศ) เนื่องจากไม่มีแรงต้าน ($P_{\text{ex}} = 0$) งานจึงเป็นศูนย์



ภาพที่ 3.2 การขยายตัวของแก๊สเข้าสู่สุญญากาศ

ที่มา (Segal, 1989, p. 591)

3.2.2.1 งานที่ได้จากการขยายตัวที่ความดันคงที่ งานจากการขยายตัวของแก๊สด้านความดันภายนอกที่คงที่ (isobaric expansion) มีมากในปฏิกิริยาทางเคมี พิจารณาจากแก๊สในกระบอกสูบที่มีพื้นที่หน้าตัด A และความดันภายนอกมีค่า P_{ex} ดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 การขยายตัวของแก๊ส

ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, p. 233)

ภาพที่ 3.3 เป็นการขยายตัวของแก๊สด้านความดันภายนอกที่คงที่ (P_{ex}) เมื่อลูกสูบเคลื่อนที่ได้ระยะทาง h ปริมาตรของแก๊สที่เปลี่ยนแปลงมีค่าเป็น Ah

$$\text{หรือ } \Delta V = V_f - V_i = V_2 - V_1 = Ah$$

จากบทที่ 1 ทราบว่า ความดัน คือ แรงต่อหน่วยพื้นที่ นั่นคือ

$$P = \frac{F}{A}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ} \quad F &= P A \\ &= P_{ex} A \end{aligned}$$

และจากสมการทางกลศาสตร์

$$w = F d$$

เมื่อ d คือ ระยะทางที่ลูกสูบเคลื่อนที่มีค่า $= h$

$$w = P_{ex} A h$$

$$\text{และ} \quad Ah = \Delta V$$

$$= V_2 - V_1$$

เนื่องจากการทำงานโดยระบบเครื่องหมายจึงเป็นลบ (-) นั่นคือ

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

$$w = -P_{\text{ex}} \Delta V \quad (3.1)$$

สมการ (3.1) คือ สมการแสดงการขยายตัวของแก๊สที่ความดันคงที่ ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับได้ สมการ (3.1) อาจเขียนได้เป็น

$$w_{\text{rev}} = -P_{\text{ex}} \Delta V$$

ตัวอย่างที่ 3.1 แก๊สอุดมคติ 1 โมลบรรจุอยู่ในกระบอกสูบ มีความดันเริ่มต้น 6.00 atm และปริมาตร 400 cm³ เมื่อปล่อยให้แก๊สชนิดนี้ขยายตัวต้านความดันภายนอกที่คงที่ 1.00 atm อุณหภูมิ 25 °C จงหางานจากการขยายตัวนี้

วิธีทำ คำนวณหาปริมาตรของแก๊สจากกฎของบอยล์

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= P_2 V_2 \\ V_2 &= \frac{(6.00 \text{ atm})(400 \text{ cm}^3)}{(1.00 \text{ atm})} \\ &= 2400 \text{ cm}^3 \\ &= 2.4 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{งานที่ได้จากการขยายตัว} &= -P_{\text{ex}} \Delta V \\ &= -(1.00 \text{ atm})(2.4 \text{ dm}^3 - 0.4 \text{ dm}^3) \\ &= -2 \text{ dm}^3 \text{ atm} \quad \left[101.325 \frac{\text{J}}{\text{dm}^3 \text{ atm}} \right] \\ &= -202.6 \text{ J} \end{aligned}$$

งานที่ได้จากการขยายตัว มีค่า 202.6 J

3.2.2.2 งานที่ได้จากการขยายตัวที่ความดันไม่คงที่ ถ้าความดันไม่คงที่ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร งานที่ได้จากการขยายตัวของแก๊สต้องคิดโดยวิธีอินทิเกรต ดังสมการ

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

จากสมการของแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$

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

เมื่อ n และ T คงที่จะได้

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.2)$$

สมการ (3.2) คือสมการแสดงการขยายตัวของแก๊สที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal expansion) จากความสัมพันธ์ตามกฎของบอยล์ อาจเปลี่ยนสมการ (3.2) ให้อยู่ในรูปของความดันได้ นั่นคือ

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

ดังนั้น

$$w = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.3)$$

ในการขยายตัวแบบผันกลับได้ของแก๊สอุดมคติ ความดันของแก๊ส มีค่าใกล้เคียงกับความดันภายนอก

$$P_{\text{ex}} = P_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V}$$

การเปลี่ยนแปลงจากขั้นเริ่มต้นถึงขั้นสุดท้าย เป็นการรวมกันของขั้นตอนเล็ก ๆ หลายขั้นตอนและเป็นการทำงานของระบบ นั่นคือ

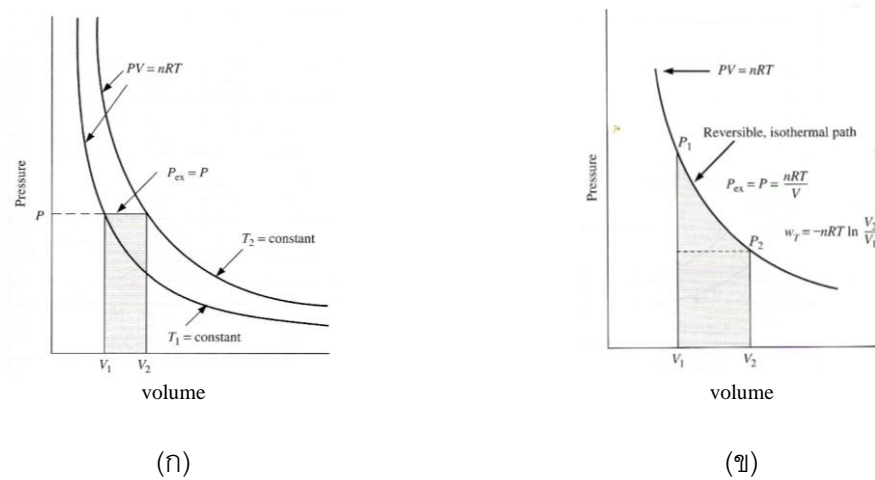
$$\begin{aligned} -w_{\text{rev}} &= - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV \\ &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \end{aligned}$$

$$w_{\text{rev}} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (3.4)$$

$$= w_{\text{max}}$$

สมการ (3.4) เป็นงานสูงสุด ที่ได้จากการขยายตัวของแก๊สอุดมคติแบบผันกลับได้

ภาพที่ 3.4 แสดงงานที่ได้จากการขยายตัวของแก๊สทั้ง 2 แบบ พื้นที่ที่แรเงาแสดงงานที่ได้จากการขยายตัวของแก๊สแต่ละแบบ



ภาพที่ 3.4 กราฟของงานที่ได้จากการพล็อตระหว่าง P และ V

(ก) งานที่ได้จากการขยายตัวของแก๊สแบบผันกลับไม่ได้

(ข) งานที่ได้จากการขยายตัวของแก๊สแบบผันกลับได้

ที่มา (Tinoco, Sauer, Wang & Puglisi, 2002, pp. 41-42)

ตัวอย่างที่ 3.2 จงหางานสูงสุดที่แก๊สอุดมคติ 0.5 โมล ขยายตัวแบบผันกลับได้ จากความดัน 950 mmHg เป็น 740 mmHg ที่อุณหภูมิห้อง

วิธีทำ จากสมการ; $w_{\text{rev}} = -nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

$$n = 0.5 \text{ mol}$$

$$T = 273.15 + 25 = 298.15 \text{ K}$$

$$P_1 = 950 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = 740 \text{ mmHg}$$

$$\begin{aligned}
 w_{\text{rev}} &= -(0.5 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln \frac{950 \text{ mmHg}}{740 \text{ mmHg}} \\
 &= -309.62 \text{ J}
 \end{aligned}$$

งานสูงสุดที่ได้จากการขยายตัว มีค่า 309.6 จูล

ตัวอย่างที่ 3.3 จงหางานสูงสุดที่ได้จากการขยายตัวด้านความดันภายนอก ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 25°C ของแก๊สจำนวน 1 โมล จากปริมาตรและความดันเริ่มต้นเป็น 400 cm^3 และ 6.0 atm และปริมาตรสุดท้ายเป็น 2.4 dm^3

วิธีทำ งานสูงสุดหาได้จากสมการ (3.4) นั่นคือ

$$\begin{aligned}
 w_{\text{rev}} &= -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\
 &= -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{2.4 \text{ dm}^3}{0.4 \text{ dm}^3} \right) \\
 &= -4441.44 \text{ J}
 \end{aligned}$$

งานสูงสุดที่ได้จากการขยายตัว มีค่า 4.44 kJ

สรุป การทำงานของแก๊สในทั้ง 3 กรณีคือ

(1) การขยายตัวของแก๊สเข้าสู่สุญญากาศ (ภาพที่ 3.2)

$$w = 0$$

(2) การขยายตัวด้านความดันภายนอกคงที่ 2.0 atm (ตัวอย่างที่ 3.1)

$$w = -0.608 \text{ kJ}$$

(3) การขยายตัวแบบผันกลับได้ (ตัวอย่างที่ 3.3)

$$w_{\text{rev}} = -4.44 \text{ kJ}$$

การขยายตัวทั้ง 3 กรณีเกิดที่อุณหภูมิคงที่ งานสูงสุด คือ งานที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้

3.2.3 ความร้อน

ความร้อนเป็นพลังงานที่มีการเคลื่อนย้ายระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม อันเป็นผลมาจากความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ โดยมีทิศทางการถ่ายเทความร้อนจากอุณหภูมิสูงไปอุณหภูมิต่ำเสมอ

อุณหภูมิเป็นสมบัติอินเทนซีฟ ซึ่งเป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณ ใช้บ่งบอกถึงค่าเฉลี่ยพลังงานจลน์ของโมเลกุล

ความแตกต่างระหว่างความร้อนและอุณหภูมิมือ ความร้อนไม่ใช่สมบัติของระบบและไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ แต่อุณหภูมิมือฟังก์ชันสถานะและเป็นสมบัติของระบบ

กำหนดให้

ในปฏิกิริยาคูดความร้อน ความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ มีเครื่องหมายเป็นบวก (+) ส่วนความร้อนที่ไหลออกจากระบบ มีเครื่องหมายเป็นลบ (-)

ในกรณีที่วัตถุ 2 ชิ้นมีอุณหภูมิต่างกัน มาแตะกัน ปริมาณความร้อนที่มีการถ่ายเทสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$q = mc \Delta T \quad (3.5)$$

ปริมาณความร้อนสำหรับวัตถุชิ้นที่ 1 และชิ้นที่ 2 มีค่า ดังนี้

$$q_1 = m_1 c_1 (T_f - T_1)$$

$$q_2 = m_2 c_2 (T_f - T_2)$$

เมื่อ q_1, q_2 คือ ปริมาณความร้อนของวัตถุชิ้นที่ 1 และ 2

m_1, m_2 คือ มวลของวัตถุชิ้นที่ 1 และ 2

c_1, c_2 คือ ความร้อนจำเพาะของวัตถุชิ้นที่ 1 และ 2

T_1, T_2 คือ อุณหภูมิเดิมของวัตถุชิ้นที่ 1 และ 2

และ T_f คือ อุณหภูมิสุดท้ายที่สถานะสมดุล

โดยที่สถานะสมดุลปริมาณความร้อนที่ให้เท่ากับความร้อนที่ได้รับ ($q_1 = q_2$)

จะได้ว่า

$$m_1c_1(T_f-T_1) = m_2c_2(T_f-T_2)$$

ในกรณีของการถ่ายเทความร้อนของสารละลาย สามารถเขียนในรูปของจำนวนโมลของสารได้เช่นกัน สมการ (3.5) จึงเปลี่ยนรูปเป็น

$$q = nc \Delta T \quad (3.6)$$

และ

$$n_1c_1(T_f-T_1) = n_2c_2(T_f-T_2)$$

เมื่อ n_1, n_2 คือ จำนวนโมลของสารชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 3.4 จงหาปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทให้กับร่างกาย เมื่ออุณหภูมิของกาแฟลดลงจาก 60.0°C เป็นอุณหภูมิร่างกาย ถ้ากาแฟมีปริมาตร 250 cm^3 และกำหนดให้ค่าความหนาแน่นและค่าความร้อนจำเพาะของกาแฟมีค่าเท่ากับน้ำ

วิธีทำ ความหนาแน่นของน้ำมีค่า 1.00 g/cm^3

กาแฟปริมาตร 250 cm^3 จึงมีปริมาณ 250 g

ค่าความร้อนจำเพาะของน้ำ คือ $4.184\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$

จากสมการ (3.5)

$$\begin{aligned} q &= mc \Delta T \\ &= (250\text{ g})(4.184\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1})(37.0^\circ\text{C} - 60.0^\circ\text{C}) \\ &= -24.1 \times 10^3\text{ J} \\ &= -24.1\text{ kJ} \end{aligned}$$

ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทให้กับร่างกาย มีค่า 24.1 kJ เครื่องหมายเป็นลบ เนื่องจากความร้อนไหลออกจากระบบ (แก้วกาแฟ)

3.3 กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

กระบวนการหนึ่ง ๆ สามารถเกิดขึ้นได้จากหลายวิธี ดังตัวอย่างการทำให้น้ำมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C ดังภาพที่ 3.5 ซึ่งทำได้ 2 วิธี คือ

(1) การใส่ความร้อนให้กับระบบ ความร้อนจะถ่ายเทจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบ โดยให้ความร้อน q_1 ถ่ายเทผ่านสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ในปิกเกอร์ซึ่งเป็นระบบ ดังนั้น q_1 จึงมีค่าเป็นบวก ($q_1 > 0$) ส่วนงานที่กระทำต่อระบบถือว่าเป็นศูนย์ เนื่องจากปริมาตรคงที่ นั่นคือ

$$w_1 = 0$$

และ $q_1 > 0$

(2) การใส่งานโดยการกวนน้ำ ซึ่งไม่มีการถ่ายเทความร้อน งานที่กระทำต่อระบบมีค่าเท่ากับความร้อนที่น้ำได้รับ นั่นคือ

$$w_2 = q_1$$

และ $q_2 = 0$ (ไม่มีการถ่ายเทความร้อน)

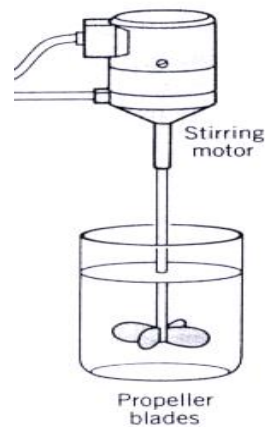
สรุปได้ว่า ทั้งความร้อนและงานของทั้งสองระบบ มีค่าไม่เท่ากัน แต่สุดท้ายให้ผลเช่นเดียวกัน คือ ทำให้น้ำมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C หรือเขียนสมการได้ คือ

$$q_1 \neq q_2 \quad \text{และ} \quad w_1 \neq w_2$$

$$q_1 + w_1 = q_2 + w_2$$



(ก)



(ข)

ภาพที่ 3.5 งานกลที่สัมพันธ์กับความร้อน

(ก) โดยความร้อน (ข) โดยงานกล

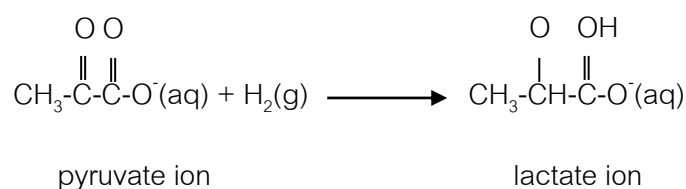
ที่มา (Segal, 1989, p. 592)

ภาพที่ 3.5 แสดงงานกลที่สมมูลกับความร้อน ซึ่งพบว่ามี 2 วิธีที่ใช้เพื่อทำให้น้ำในปีกเกอร์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C นั่นคือ วิธี (ก) โดยการใส่ความร้อนเข้าไปในระบบ และวิธี (ข) โดยการใส่งานเข้าไปในระบบ ซึ่งจะเห็นได้ว่า ให้ผลเช่นเดียวกันในทั้งสองกรณี ดังนั้น

$$\text{ความร้อน} \equiv \text{งานกล}$$

ทั้งความร้อน (heat) และงาน (work) จึงเป็นรูปหนึ่งของพลังงานทั้งคู่

หรือในกระบวนการรีดักชัน (reduction) ของไอออนของไพรูเวท (pyruvate ion) ด้วย H_2 ไปเป็นแลคเตทไอออน (lactate ion) จากการทดลองของบารอนและแฮสติง (Barron and Hasting) ในปี 1934 ดังสมการ



จากสารตั้งต้น 1 โมล ในน้ำที่ 35°C ได้สารผลิตภัณฑ์ 1 โมล ซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ คือ

(1) แยกเป็นครึ่งเซลล์ (half cells) 2 เซลล์ แล้วต่อเข้าด้วยกันที่อุณหภูมิ 35°C จากการทดลองพบว่า ปริมาณไฟฟ้าสูงสุดมีค่า $-11,440 \text{ cal}$ และปริมาณความร้อนที่คายมีค่า $10,200 \text{ cal}$

$$q_1 = -10,200 \text{ cal} \quad (\text{ปฏิกิริยาคายความร้อน})$$

$$w_1 = -11,440 \text{ cal} \quad (\text{ระบบทำงาน})$$

(2) โดยการผ่านแก๊ส H_2 เข้าไปในสารละลายของไพรูเวท ที่ 35°C โดยใช้ Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยานี้คายความร้อน $21,640 \text{ cal}$ แต่ไม่มีพลังงานไฟฟ้าเกิดขึ้น นั่นคือ

$$q_2 = -21,640 \text{ cal}$$

$$w_2 = 0$$

ซึ่งสรุปได้ว่า การทดลองทั้งสองวิธีให้งานและพลังงานไฟฟ้าไม่เท่ากันแต่พลังงานรวมที่ได้จากการทดลองทั้งสองมีค่าเท่ากัน นั่นคือ

$$\begin{aligned} q_1 + w_1 &= q_2 + w_2 \\ &= -21,640 \text{ cal} \end{aligned}$$

จากทั้งสองตัวอย่างดังกล่าวข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า

(1) ค่าของความร้อน (q) และงาน (w) ขึ้นอยู่กับวิถีการเกิดปฏิกิริยา (path way) นั่นคือ ถ้าเปลี่ยนวิถีของปฏิกิริยา ค่าความร้อนและงานจะเปลี่ยนไปด้วย ทั้งที่ขึ้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้าย เป็นแบบเดียวกัน ดังนั้น ค่าความร้อนและงาน จึงไม่เป็นฟังก์ชันสภาวะ ทั้ง 2 ค่า

(2) ค่าผลบวกของความร้อนและงาน (q + w) ไม่ขึ้นกับวิถีการเกิดปฏิกิริยา จากตัวอย่างทั้งสองจะเห็นได้ว่า ค่า q + w ของการทดลองเดียวกันไม่ว่าจะมีวิธีการทดลองอย่างไรจะมีค่าเท่ากันเสมอ นั่นคือ ค่า q + w เป็นฟังก์ชันสภาวะ ซึ่งจะขึ้นกับสภาวะเริ่มต้น และสภาวะสุดท้าย เท่านั้น

3.3.1 นิยามของกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ เป็นกฎที่ว่าด้วยการอนุรักษ์พลังงาน (conser-
vation of energy) มีนิยาม คือ **พลังงานไม่สามารถสร้างขึ้นหรือทำลายได้ และพลังงาน
รวมของจักรวาลมีค่าคงที่**

ฟอน เฮมโฮลชต์ (Herman von Helmholtz) สร้างความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์
ของกฎข้อที่หนึ่ง โดยให้ U เป็นพลังงานภายใน (internal energy) ซึ่งเป็นสมบัติของระบบมีค่า
เท่ากับ

$$\Delta U = q + w$$

เนื่องจากความร้อน (q) ที่ให้แก่ระบบจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใน 2 ส่วนคือ
ส่วนแรกจะทำให้พลังงานภายในในระบบ (ΔU) เพิ่มขึ้น และส่วนที่เหลือจะทำให้เกิดงาน (w) โดย
เขียนสมการได้ว่า

$$q = \Delta U + w$$

หรือ

$$\Delta U = q - w$$

แต่เนื่องจากงานที่เกิดขึ้นเป็นงานที่กระทำโดยระบบ ดังนั้นค่า w จึงมีเครื่องหมาย
เป็นลบ (-)

$$\Delta U = q - (-w)$$

หรือ

$$\Delta U = q + w \quad (3.7)$$

เมื่อ ΔU คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน

q คือ ความร้อนของระบบ (heat absorbed by system)

w คือ งานที่กระทำโดยระบบ

หมายเหตุ ค่า q และ w ไม่ขึ้นกับวิธีการเกิดปฏิกิริยา

ค่าพลังงานภายใน เป็นพลังงานรวมทั้งหมดของระบบ ซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานจลน์ภายใน ได้แก่การเคลื่อนที่ (translation) การหมุน(rotation) โดยเฉพาะในโมเลกุลที่มีจำนวนอะตอมต่างชนิดกันเท่ากับหรือมากกว่า 2 และการสั่น (vibration) เป็นต้น และพลังงานศักย์ ซึ่งประกอบด้วย แรงดึงดูด (attractive force) และแรงผลัก (repulsive force) ที่เกิดจากอนุภาคทั้งหมดในระบบ รวมทั้งพลังงานเนื่องจากพันธะเคมี ค่า U นี้เป็นฟังก์ชันสถานะ ถ้าเขียนสูตรสำหรับการเปลี่ยนแปลงเชิงอนุพันธ์ จะได้ว่า

$$dU = Dq + Dw \quad (3.8)$$

เนื่องจาก dU เป็นค่าเชิงอนุพันธ์แน่นอนตรง ดังนั้น

$$\oint dU = 0$$

ส่วน Dq และ Dw ไม่เป็นค่าเชิงอนุพันธ์แน่นอนตรง

จากสมการ (3.1) จะได้ว่า; $U = q - P_{ex} \Delta V$

$$\text{ดังนั้น} \quad dU = Dq - P_{ex} dV \quad (3.9)$$

3.3.2 พลังงานและเอนทัลปี

ความร้อนที่ถูกดูดหรือคายจากระบบขึ้นกับสถานะขณะที่เกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากความร้อนไม่เป็นฟังก์ชันสถานะ จึงขึ้นกับวิธีการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หลายสถานะ คือ ที่ปริมาตรคงที่และที่ความดันคงที่

3.3.2.1 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่ (isochoric process) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่ปิดมิดชิด ไม่สามารถหดหรือขยายตัวได้ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในวัดได้จากเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (bomb calorimeter) ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 4 และเขียนสมการได้จากกฎข้อที่หนึ่ง

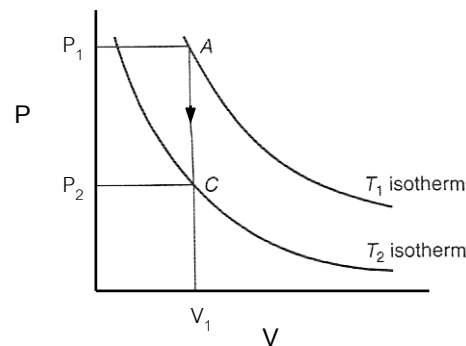
$$\Delta U = q_v + w$$

$$\Delta U = q_v \quad (3.10)$$

w เป็น 0 เนื่องจากการหดหรือขยายตัว ($dV = 0$)

q เป็น q_v เนื่องจากการทดลองที่ปริมาตรคงที่

ภาพที่ 3.6 แสดงกระบวนการที่ปริมาตรคงที่ เมื่อแก๊ส 1 โมล บรรจุในกระบอกสูบ มีปริมาตร V ความดัน P_1 และอุณหภูมิ T_1 (ที่จุด A) เมื่อค่อย ๆ ลดอุณหภูมิจาก T_1 เป็น T_2 ที่ปริมาตรคงที่ ความดันจะลดลงตามเส้น AC จาก P_1 เป็น P_2 (ที่จุด C)



ภาพที่ 3.6 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 78)

3.3.2.2 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่ (isobaric process) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่ คือการทดลองในห้องปฏิบัติการส่วนใหญ่ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นจะมีความดันในระบบ (P_{sys}) เท่ากับความดันภายนอก (P_{ex}) ซึ่งเท่ากับความดันบรรยากาศ นั่นคือ

$$P_{\text{sys}} = P_{\text{ex}} = P$$

จากกฎข้อที่หนึ่ง;

$$\Delta U = q_p + w$$

และจากสมการ (3.1) จะได้ว่า;

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

$$q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

เพื่อความสะดวกจึงได้กำหนดฟังก์ชันใหม่ เรียกว่า เอนทัลปี (enthalpy, H) โดยที่

$$H = U + PV$$

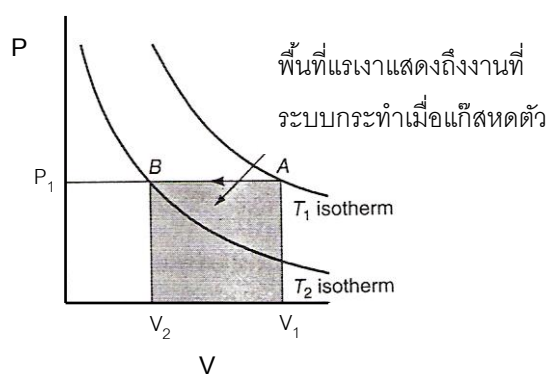
$$\text{หรือ } \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (3.11)$$

$$\text{ดังนั้น } q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$q_p = \Delta H \quad (3.12)$$

เมื่อ q_p คือ ความร้อนของปฏิกิริยาที่ความดันคงที่

ภาพที่ 3.7 แสดงกระบวนการที่ความดันคงที่ เมื่อแก๊ส 1 โมล บรรจุในกระบอกสูบ มีความดัน P_1 ปริมาตร V_1 และอุณหภูมิ T_1 (ที่จุด A) เมื่อค่อย ๆ ลดอุณหภูมิจาก T_1 เป็น T_2 ที่ความดันคงที่ (ตามเส้น AB) ปริมาตรจะลดลงจาก V_1 เป็น V_2 (ที่จุด B)



ภาพที่ 3.7 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 78)

3.3.2.3 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal process) สำหรับกระบวนการนี้ การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน มีค่าเป็นศูนย์ หรือเขียนในรูปสมการได้คือ

$$\Delta U = q_v + w = 0 \quad (3.13)$$

ดังนั้น

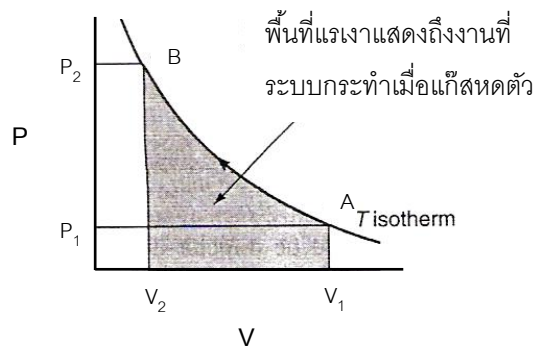
$$q_v = -w$$

เมื่อ

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

ดังนั้น

$$q_v = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$



ภาพที่ 3.8 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 78)

ภาพที่ 3.8 แสดงกระบวนการที่อุณหภูมิคงที่ เมื่อแก๊ส 1 โมล บรรจุในกระบอกสูบ มีความดัน P_1 ปริมาตร V_1 (ที่จุด A) เปลี่ยนสถานะจนมีความดัน P_2 และปริมาตร V_2

3.3.2.4 กระบวนการที่เกิดขึ้นแบบแอดิเอแบติก (adiabatic process)

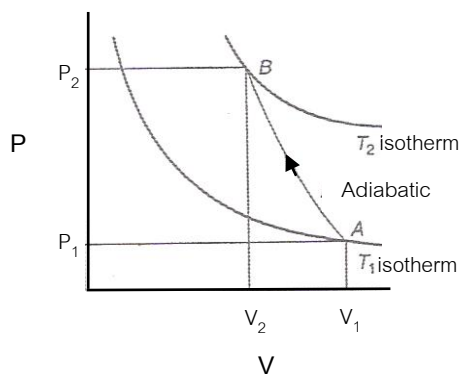
กระบวนการแบบแอดิเอแบติก ความร้อนไม่สามารถผ่านเข้าหรือออกจากระบบได้ ตัวอย่างเช่นในการอัดแก๊ส จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจากสถานะเริ่มต้น (T_1) ไปเป็นสถานะสุดท้าย (T_2) เนื่องจากไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น

$$Dq = 0$$

สมการ (3.9) จึงได้เป็น

$$dU = -PdV \quad (3.14)$$

ภาพที่ 3.9 แสดงกระบวนการแอดิเยแบติก ซึ่งไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม เมื่อแก๊สที่สถานะ P_1 , V_1 และ T_1 (ที่จุด A) เกิดการเปลี่ยนแปลงไปสู่สถานะ P_2 , V_2 และ T_2 (ที่จุด B)



ภาพที่ 3.9 กระบวนการแอดิเยแบติก

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 78)

เนื่องจากความร้อนขึ้นกับวิธีการเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองทั่วไปเกิดขึ้นที่ความดันคงที่ ดังนั้น ความร้อนของปฏิกิริยาจึงหมายถึง ΔH ทั้ง ΔH และ ΔU เป็นฟังก์ชันสถานะ จึงขึ้นกับขั้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้ายเท่านั้น

เฮสส์ (Hess, G. H.) ได้ศึกษาเกี่ยวกับความร้อนของปฏิกิริยา และได้ตั้งเป็นกฎของเฮสส์ขึ้น ซึ่งเป็นหลักการสำคัญของอุณหเคมี (thermochemistry) ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 4

3.3.3 ความจุความร้อน

ความจุความร้อนของสาร (heat capacity) คือ ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สาร 1 โมล มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 องศา ($^{\circ}\text{C}$ หรือ K) ส่วนความจุความร้อนจำเพาะ ของสาร (specific heat of substances) เป็นปริมาณความร้อนที่ทำให้สาร 1 กรัมมีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 องศา ($^{\circ}\text{C}$ หรือ K)

ความจุความร้อนมี 2 ประเภท คือ

(1) ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (C_p)

(2) ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ (C_V)

สำหรับของแข็งและของเหลวทั้ง C_p และ C_V มีความแตกต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากปริมาตรมีการเปลี่ยนแปลงน้อย (ΔV มีค่าน้อย) สำหรับแก๊ส ค่า C_p และ C_V ของแก๊สชนิดหนึ่ง ๆ มีความแตกต่างกันพอสมควร

คำว่า “แคลอรี” เดิมมาจากคำจำกัดความของความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ โดยการวัดปริมาณความร้อนที่ทำให้ น้ำ 1 g มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 14.5°C เป็น 15.5°C ความจุความร้อนของน้ำต่อโมล จึงเท่ากับ $18 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (หรือ $75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) โดยที่ 1 cal มีค่าเท่ากับ 4.184 J

ความจุความร้อน เป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (temperature dependent) โดยที่ จะมีค่าเปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง และเนื่องจากความร้อนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาตรคงที่ (q_V) คือ การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน (ΔU) ซึ่งเป็นไปตามสมการ (3.10) นั่นคือ

$$q_V = \Delta U$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad C_V &= \frac{q_V}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \text{และจาก} \quad C_V &= \frac{Dq}{dT} \\ q_V = \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ &= C_V \Delta T \quad \text{สำหรับสาร 1 โมล} \\ \text{หรือ} \quad \Delta U &= n C_V \Delta T \quad \text{สำหรับสาร } n \text{ โมล} \end{aligned} \quad (3.16)$$

ส่วนความร้อนที่เปลี่ยนแปลงเมื่อความดันคงที่ (q_p) มีค่าเท่ากับ เอนทัลปีที่เปลี่ยนไป (สมการ (3.12)) นั่นคือ

$$q_p = \Delta H$$

ดังนั้น
$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (3.17)$$

และจาก
$$C_p = \frac{Dq}{dT}$$

$$q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$= C_p \Delta T \quad \text{สำหรับสาร 1 โมล}$$

หรือ
$$\Delta H = n C_p \Delta T \quad \text{สำหรับสาร } n \text{ โมล} \quad (3.18)$$

3.3.3.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง C_v และ C_p สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างค่า

C_v และ C_p หาได้จากเอนทัลปีตามสมการ (3.11) ซึ่งเป็นเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่มีแก๊สอยู่ด้วย

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

ใช้ ΔT หาค่า;
$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta(PV)}{\Delta T}$$

$$C_p = C_v + \frac{\Delta(PV)}{\Delta T} \quad (ก)$$

สำหรับแก๊ส 1 โมล

$$P_1 V_1 = RT_1$$

และ
$$P_2 V_2 = RT_2$$

ดังนั้น
$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = RT_2 - RT_1$$

$$\Delta(PV) = R(\Delta T)$$

$$\frac{\Delta(PV)}{\Delta T} = R$$

แทนค่าลงในสมการ (ก) จะได้;

$$C_p = C_v + R \quad \text{สำหรับแก๊ส 1 โมล}$$

และ
$$C_p = C_v + nR \quad \text{สำหรับแก๊ส } n \text{ โมล} \quad (3.19)$$

สมการ (3.19) นี้สามารถใช้ได้ทั้งกับแก๊สอุดมคติและแก๊สจริง สำหรับของแข็งและของเหลว เนื่องจาก ΔPV มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ($\Delta PV \approx 0$) จึงได้ว่า

$$C_p = C_v \quad \text{สำหรับของแข็งและของเหลว} \quad (3.20)$$

ตัวอย่างที่ 3.5 จงคำนวณหา C_v จากค่า C_p ต่อไปนี้

$$1. \text{Ar(g)} \quad C_p = 20.8 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$2. \text{N}_2(\text{g}) \quad C_p = 29.3 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$3. \text{H}_2\text{O(l)} \quad C_p = 75.4 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$4. \text{Pb(s)} \quad C_p = 26.4 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

วิธีทำ

$$C_p = C_v + R$$

$$C_v = C_p - R$$

$$\text{Ar(g)} \quad \text{มีค่า} \quad C_p = 20.8 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad C_v = 20.8 - 8.314 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$= 12.49 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

และสำหรับของแข็งและของเหลว $C_p = C_v$

ค่า C_v ของสารทั้ง 4 ชนิด จากการคำนวณมีค่าดังนี้

$$\text{Ar(g)} \quad C_v = 12.5 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{N}_2(\text{g}) \quad C_v = 21.0 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O(l)} \quad C_v = 75.4 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{Pb(s)} \quad C_v = 26.4 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

ตัวอย่างที่ 3.6 จงคำนวณหาเอนทัลปีที่เปลี่ยนไปของแก๊สอุดมคติ 0.5 กรัม เมื่อให้ความร้อนจากอุณหภูมิเริ่มต้น 75 K เป็น 273 K กำหนดให้ $C_p = 5/2 R$ ความดัน 1 atm น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สมีค่า 2 g mol^{-1} และทำการทดลองที่ความดันคงที่

วิธีทำ จากสมการ (3.18)

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_p\Delta T \\ &= \left(\frac{0.5 \text{ g}}{2 \text{ g mol}^{-1}}\right)\left(\frac{5}{2}\right)(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273-75 \text{ K}) \\ &= 1.03 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.7 จงคำนวณหาค่า q , w , ΔH และ ΔU ในการทำให้แก๊สอุดมคติ 1 โมล ขยายตัวต้านความดันภายนอก 1 atm ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 298 K กำหนดให้ $C_p = 5/2 R$ ความดันของแก๊สที่สถานะเริ่มต้น และสถานะสุดท้ายมีค่า 8.5 atm และ 5.5 atm ตามลำดับ

วิธีทำ หาปริมาตรเริ่มต้นของแก๊สจากสูตร

$$\begin{aligned}PV &= nRT \\ V_1 &= \frac{nRT}{P_1} \\ &= \frac{(1 \text{ mol})(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{8.5 \text{ atm}} \\ &= 2.88 \text{ dm}^3\end{aligned}$$

และ

$$\begin{aligned}V_2 &= \frac{P_1V_1}{P_2} \\ &= \frac{(8.5 \text{ atm})(2.88 \text{ dm}^3)}{5.5 \text{ atm}} \\ &= 4.45 \text{ dm}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w &= nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \\
 &= (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln \left(\frac{2.88}{4.45} \right) \\
 &= -1078 \text{ J}
 \end{aligned}$$

เนื่องจากเป็นกระบวนการที่อุณหภูมิคงที่ ($\Delta T = 0$) ดังนั้น ΔH และ $\Delta U = 0$

ส่วนงาน (w) = -1078 J และความร้อน (q) = $-w = 1078$ J

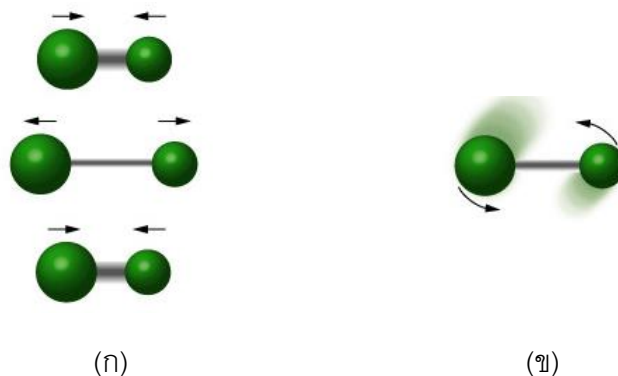
3.3.3.2 ต้นกำเนิดแบบโมเลกุลของความจุความร้อน (molecular origin of heat capacity) ในการทดลองบรรจุแก๊สไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) ลงในปีกเกอร์ แล้วจุ่มลงในน้ำร้อน โมเลกุลของอีเทอร์ จะดูดความร้อนซึ่งความร้อนที่ได้ จะมีผลทำให้

(1) พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้มีการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น จึงมีพลังงานการเคลื่อนที่ (translational energy) เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

(2) พลังงานจลน์เฉลี่ยบางส่วน มีผลทำให้พลังงานการสั่น (vibrational energy) เพิ่มขึ้น

(3) พลังงานจลน์เฉลี่ยบางส่วน มีผลทำให้พลังงานการหมุน (rotational energy) เพิ่มขึ้น

พลังงานในการสั่นและการหมุนของโมเลกุลที่มี 2 อะตอม (diatomic molecule) แสดงดังภาพที่ 3.10



ภาพที่ 3.10 (ก) การสั่น (vibration) ของโมเลกุลอะตอมคู่

(ข) การหมุน (rotation) ของโมเลกุลอะตอมคู่

ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, p. 231)

สำหรับแก๊สอะตอมเดี่ยว เช่น He, Ne, Ar จะไม่มีพลังงานการสั่น และพลังงานการหมุน จะมีเฉพาะพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่เท่านั้น

สำหรับแก๊สอุดมคติ

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

เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก T_1 เป็น T_2

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

ดังนั้น สำหรับแก๊สอะตอมเดี่ยว

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\Delta U}{\Delta T} \\ &= \frac{3}{2} R \\ &= \frac{3}{2} (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 12.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

ส่วน

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + R \\ &= \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \\ &= 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

สำหรับของแข็ง พบว่า ค่าความจุความร้อนของธาตุหลายชนิด มีค่าใกล้เคียงกัน และใกล้เคียงกับ $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ซึ่งตรงกับผลการทดลองของดูลองและเปตี (Pierre Dulong และ Alexis Peti) จึงตั้งเป็นกฎของดูลอง และเปตี ที่กล่าวว่า **ความจุความร้อนต่อโมลของธาตุที่เป็นของแข็งมีค่าเท่ากับ $25 \pm 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$** จากการทดลองในเวลาต่อมาพบว่าไม่เฉพาะธาตุเท่านั้นที่มีค่าความจุความร้อนต่อโมลใกล้เคียงกับ $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ แต่พบว่ามีการประกอบหลายชนิดที่มีค่าใกล้เคียงกันด้วย จากการศึกษาทางทฤษฎีทำให้ทราบว่า พลังงานการสั่นของอะตอมในของแข็งมีค่า

$$C_v = 3R = 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ค่าความจุความร้อนทั้งของแก๊ส ของเหลว และของแข็ง แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ความจุความร้อนต่อโมลที่ความดันคงที่และที่อุณหภูมิห้อง

Gas	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Gas	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
He	20.8	NH ₃	35.6
CO	29.3	CH ₄	35.7
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	121.0
Liquid	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Liquid	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ O	75.0	C ₆ H ₆	136.0
CH ₃ OH	82.0	CCl ₄	133.0
Solid	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Solid	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ice	37.7	Cu	24.6
Ag	25.5	Fe	24.8
Al	24.3	Pb	26.4

ที่มา (Segal, 1989, p. 613)

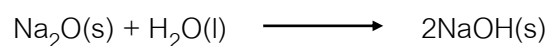
3.3.3.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔH และ ΔU ดังได้กล่าวมาแล้วว่า พลังงานภายใน (ΔU) หาได้จากความร้อนของปฏิกิริยาที่ปริมาตร (V) คงที่ ส่วนเอนทัลปี (ΔH) หาได้จากความร้อนของปฏิกิริยาที่ความดัน (P) คงที่ โดยที่ความสัมพันธ์ของ ΔH และ ΔU ที่ความดันคงที่มีค่า

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

ถ้าสารในปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็งและหรือของเหลว เช่นเป็น
 วัฏภาคร่วม (condensed phase) ค่า ΔV มีค่าน้อยมาก ดังนั้น $P\Delta V$ จึงมีค่าน้อยด้วย ทำให้

$$\Delta H \cong \Delta U$$

ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของ Na_2O และ H_2O มีค่า $\Delta H = -65.3 \text{ kJ}$



$$\begin{aligned} \Delta V &= \text{ปริมาตรของสารผลิตภัณฑ์} - \text{ปริมาตรของสารตั้งต้น} \\ &= (\text{ปริมาตรของ NaOH 2 mol}) - (\text{ปริมาตรของ Na}_2\text{O 1 mol} \\ &\quad + \text{ปริมาตรของ H}_2\text{O 1 mol}) \\ &= -0.0078 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

ถ้าความดันของระบบมีค่า 1 atm

$$\begin{aligned} P\Delta V &= -0.0078 \text{ dm}^3 \text{ atm} \\ &= (-0.0078 \text{ dm}^3 \text{ atm}) (101.325 \text{ J/ dm}^3 \text{ atm}) \\ &= -0.79 \text{ J} \end{aligned}$$

พบว่า ค่า $P\Delta V$ มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ ΔH ของปฏิกิริยา (ซึ่งมีค่า 65300 J)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคร่วม ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเดียวกันนี้ คือ ค่า
 $P\Delta V$ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ ΔH ของปฏิกิริยาจึงทำให้สรุปได้ว่า

$$\Delta H = \Delta U \quad (3.21)$$

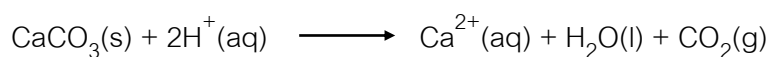
สำหรับปฏิกิริยาที่มีแก๊สอยู่ด้วย ค่า $P\Delta V$ มีค่าสูง ค่า ΔH จึงไม่เท่ากับ
 ΔU สามารถเขียนสมการได้ว่า

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (3.22)$$

และในกรณีนี้ จะต้องคำนึงถึงความแตกต่างของจำนวนโมลของแก๊สด้วย
 สมการ (3.22) จึงเขียนใหม่ได้เป็น

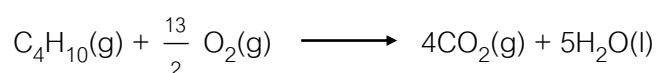
$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \quad (3.23)$$

เมื่อ Δn เป็นความแตกต่างของจำนวนโมลของแก๊ส
เช่น ในปฏิกิริยา



$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{จำนวนโมลของแก๊สของสารผลิตภัณฑ์} - \text{จำนวนโมลของแก๊สของสารตั้งต้น} \\ &= 1 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.8 จงหาค่า $\Delta H - \Delta U$ ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25°C



วิธีทำ จากสมการ (3.23) $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT$$

$$\begin{aligned} \Delta n \text{ ของปฏิกิริยา มีค่า} &= (4) - \left(1 + \frac{13}{2}\right) \text{ mol} \\ &= -3.5 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H - \Delta U &= \Delta nRT \\ &= (-3.5 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \\ &= -8676 \text{ J} \\ &= -8.68 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ค่า $\Delta H - \Delta U$ ในปฏิกิริยาการเผาไหม้ของบิวเทนมีค่า -8.68 kJ

สรุป

งาน (w) ที่ได้จากการขยายตัวของแก๊ส แบ่งเป็น 2 กรณี คือ งานที่ได้จากการขยายตัว ด้านความดันภายนอกที่คงที่ และด้านความดันที่ไม่คงที่ โดยมีการกำหนดเครื่องหมายของงาน ให้เป็นบวก เมื่อระบบได้งาน และมีเครื่องหมายลบเมื่อระบบทำงาน

ความร้อน (q) เป็นพลังงานที่มาจากการเคลื่อนย้ายระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม โดยมีค่าเป็นบวกเมื่อเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และมีค่าเป็นลบ เมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ เป็นกฎที่ว่าด้วยการอนุรักษ์พลังงาน มีนิยาม คือ พลังงานไม่สามารถสร้างขึ้นหรือทำลายได้ ซึ่งมีสูตรการคำนวณในกรณีทั่ว ๆ ไป ดังนี้

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

ความร้อนที่ถูกดูดหรือคายจากระบบจะขึ้นกับสถานะขณะที่เกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไป ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หลายแบบคือ กระบวนการที่ปริมาตรคงที่ กระบวนการที่ความดันคงที่ กระบวนการที่อุณหภูมิคงที่ และกระบวนการแบบแอดเดียแบติก แต่ในการทดลองทั่วไปมักทำที่ความดันคงที่ ดังนั้น ความร้อนของปฏิกิริยาจึงหมายถึง ΔH ทั้งค่า ΔH และ ΔU เป็นฟังก์ชันสถานะ จึงขึ้นกับขั้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้ายเท่านั้น

ความจุความร้อนมี 2 ประเภทคือ ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (C_p) และที่ปริมาตรคงที่ (C_v) ซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยที่

$$C_p = C_v + nR \quad \text{สำหรับแก๊ส } n \text{ โมล}$$

$$\text{และ} \quad C_p = C_v \quad \text{สำหรับของแข็งและของเหลว}$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔH และ ΔU ของแก๊ส หาได้จากสมการ

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

คำถามท้ายบท

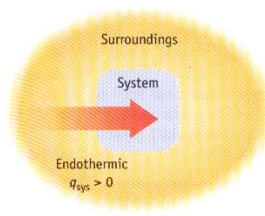
1. แก๊สอุดมคติจำนวน 2 โมล ขยายตัวจากปริมาตร 500 cm³ จนมีปริมาตรเป็น 1 dm³ ที่ 298 K จงหาปริมาณงานที่เกิดขึ้นเมื่อความดันภายนอกคงที่ที่ 0.5 atm
2. แก๊สอุดมคติจำนวน 2 โมล ขยายตัวจากปริมาตร 500 cm³ จนมีปริมาตรเป็น 750 cm³ ที่ความดันภายนอกคงที่ที่ 0.25 atm จากนั้นขยายตัวต่อจนมีปริมาตรเป็น 1 dm³ ที่ความดันภายนอกคงที่ที่ 0.5 atm กำหนดให้อุณหภูมิคงที่ตลอดการทดลองที่ 298 K จงหาปริมาณงานที่เกิดขึ้น
3. ถ้าแก๊สอุดมคติในข้อ 1. ขยายตัวแบบผันกลับได้ จงหาปริมาณงานที่เกิดขึ้น
4. จงหางานที่ใช้ในการอัดแก๊สอุดมคติ 5 โมล ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 273 K จากปริมาตร 50 dm³ เป็น 15 dm³ ในกรณีต่อไปนี้
 - 4.1 ด้านความดันภายนอกคงที่ที่ 1.05 atm
 - 4.2 เกิดงานแบบผันกลับได้
5. ถ้าอัดแก๊สอุดมคติจำนวน 3.25 โมล จากปริมาตร 75 dm³ อุณหภูมิ 300 K ที่ความดันคงที่ จะต้องใช้งาน 1 kJ จงหาอุณหภูมิสุดท้ายของแก๊สนี้
6. จงหา $\Delta H - \Delta U$ ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25 °C
 - 6.1 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - 6.2 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
7. สำหรับปฏิกิริยา $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NOCl}(\text{g})$ ที่อุณหภูมิ 373 K ความดัน 1 atm มีค่า ΔH เท่ากับ 75 kJ จงดุลสมการและหาค่า ΔU

บทที่ 4

อุณหเคมี

อุณหเคมี (thermochemistry) เป็นสาขาวิชาเคมีที่ศึกษาถึงความร้อนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการละลาย หรือทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะ เช่น การหลอมเหลว หรือการกลายเป็นไอ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจเป็นได้ทั้งปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) หรือปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction)

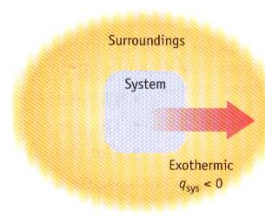
กระบวนการดูดความร้อน คือ กระบวนการที่ความร้อน (หรือพลังงาน) ถูกถ่ายเทจากสิ่งแวดล้อมสู่ระบบ ในขณะที่กระบวนการคายความร้อน ความร้อน (หรือพลังงาน) จะถูกถ่ายเทจากระบบออกสู่สิ่งแวดล้อม ภาพที่ 4.1 (ก) และ (ข) แสดงกระบวนการถ่ายเทความร้อนทั้งสองแบบ



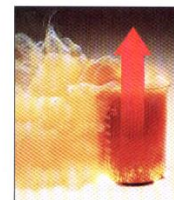
Endothermic:
energy transferred
from surroundings to
system



(ก)



Exothermic:
energy transferred
from system to
surroundings



(ข)

ภาพที่ 4.1 กระบวนการถ่ายเทความร้อน
(ก) กระบวนการดูดความร้อน
(ข) กระบวนการคายความร้อน

ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 207)

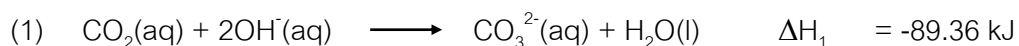
4.1 สภาวะมาตรฐาน

ค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงไปในปฏิกิริยาต่าง ๆ มีค่าขึ้นกับสภาวะและผลของปฏิกิริยา ดังนั้น ในการหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีจึงต้องระบุทั้งสถานะของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ว่าเป็น แก๊ส (g) ของเหลว (l) สารละลาย (aq) หรือของแข็ง (s) และต้องระบุอุณหภูมิ ความดัน รวมถึงความเข้มข้นในกรณีที่เป็นสารละลายด้วย

สำหรับสภาวะมาตรฐาน คือ สภาวะที่ทำการทดลองที่ความดัน 1 atm และความเข้มข้นของสารละลายมีค่า 1 mol kg^{-1} ส่วนอุณหภูมิ โดยทั่วไป คือ ที่ 25.00°C (หรือ 298.15 K) แต่ถ้าทำการทดลองที่อุณหภูมิต่างกัน ต้องระบุอุณหภูมิที่ทำการทดลองนั้นด้วย เช่น ΔH° (373 K) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่ความดัน 1 atm อุณหภูมิ 373 K สัญลักษณ์ $^\circ$ หมายถึง สภาวะมาตรฐาน

4.2 กฎของเฮสส์

ปฏิกิริยาเคมีบางปฏิกิริยาไม่สามารถหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา จากแคลอริมิเตอร์ได้โดยตรง ค่า ΔH และ ΔU ของปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากกฎการรวมยอดค่าความร้อนคงตัวของเฮสส์ (Hess law of constant heat summation) ซึ่งกล่าวว่า ในการดูหรือคายความร้อนของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันคงที่ จะมีค่าเท่ากัน ไม่ว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นแบบขั้นตอนเดียวหรือประกอบด้วยหลายขั้นตอน เช่น ปฏิกิริยาของ



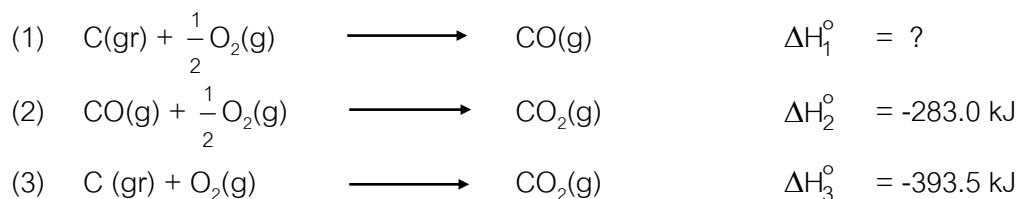
ปฏิกิริยา (1) อาจเกิดขึ้น 2 ขั้นตอนดังนี้



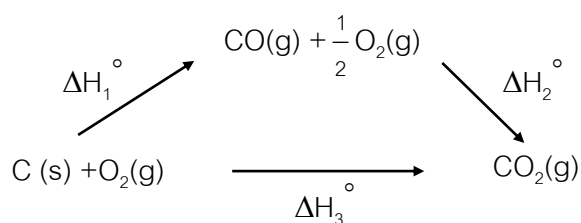
สมการ (2) + (3) จะเท่ากับสมการ (1)

$$\text{และ } \Delta H_2 + \Delta H_3 = -89.36 \text{ kJ}$$

ในบางครั้ง ค่า ΔH ไม่สามารถหาได้โดยตรง เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง C (gr) กับ $\text{O}_2(\text{g})$ ดังสมการ



วิธีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังภาพ



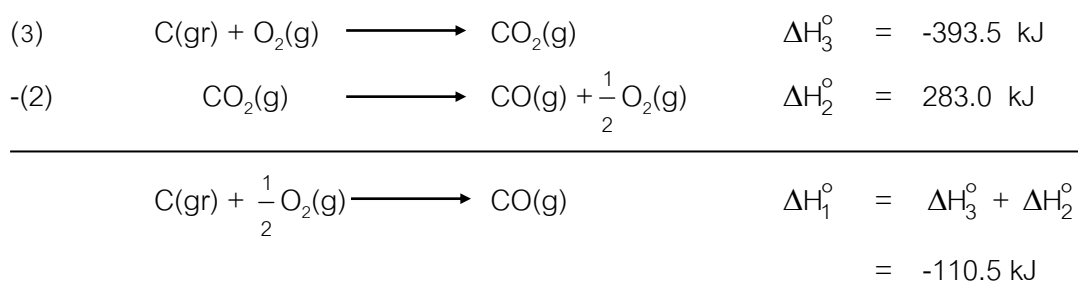
ภาพที่ 4.2 การเกิด CO_2 จาก $\text{C} + \text{O}_2$ โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ

ที่มา (Porile, 1987, p. 361)

จากกฎของเฮสส์ และภาพที่ 4.2 จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
 \Delta H_3^\circ &= \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ \\
 \Delta H_1^\circ &= [-393.5 \text{ kJ} - (-283.0 \text{ kJ})] \\
 &= -110.5 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

หรือหาค่า ΔH° จากสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมี คือ



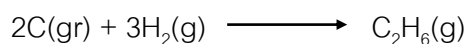
โดยใช้กฎของเฮสส์ สามารถนำสมการทางอุณหเคมีมาบวกหรือลบกัน เช่นเดียวกับสมการทางพีชคณิต

ข้อสังเกต (1) การคูณหรือหารสมการทางเคมี ด้วยตัวเลขสัมประสิทธิ์ใด ๆ ต้องคูณหรือหารตัวเลขนั้น ๆ กับค่า ΔH ด้วย

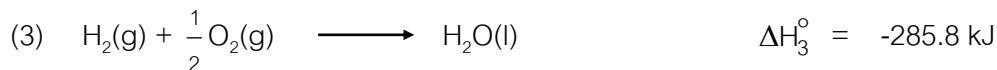
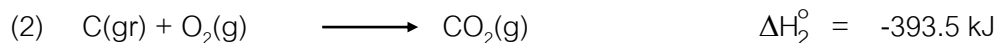
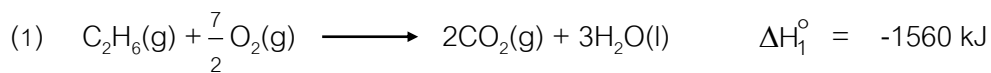
(2) การสลับข้างสมการ ต้องสลับเครื่องหมายของ ΔH

(3) เมื่อรวมสมการทางเคมีของแต่ละขั้น จนได้สมการสุทธิตามที่ต้องการแล้ว ค่า ΔH ที่รวมได้จะเป็น ΔH ของสมการนั้น ๆ

ตัวอย่างที่ 4.1 จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยาที่ 25°C



กำหนดให้



วิธีทำ โจทย์ต้องการ $2\text{C}(\text{gr}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

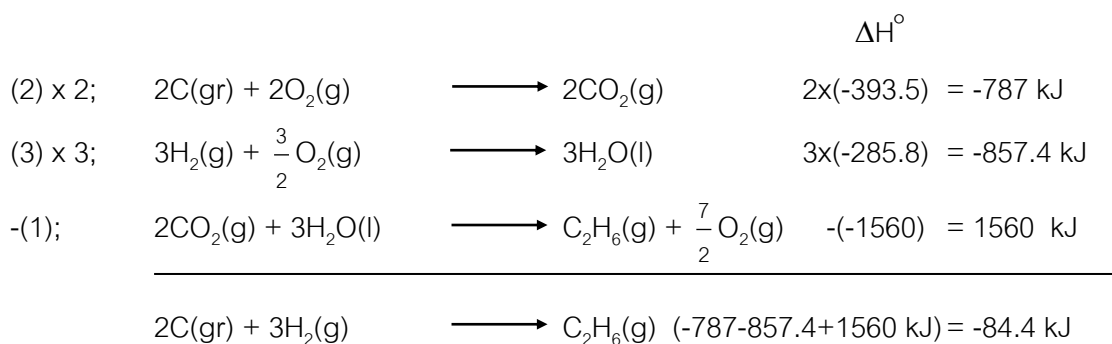
พิจารณาทางซ้ายมือของสมการ

$2\text{C}(\text{gr})$ ได้มาจากสมการ (2) $\times 2$

$3\text{H}_2(\text{g})$ ได้มาจากสมการ (3) $\times 3$

ส่วนขวามือของสมการคือ $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ ได้มาจากการสลับข้างของสมการ (1)

ดังนั้น



หรือ ใช้วิธีการคำนวณเฉพาะ ΔH° จาก

$$\begin{aligned} [(2) \times 2] + [(3) \times 3] + [-(1)] &= [(-393.5) \times 2 + [(-285.8) \times 3] + [(1560)] \text{ kJ} \\ &= -84.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

4.3 เอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดสาร

เอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดสาร (standard enthalpy of formation, ΔH_f°) หรือ ความร้อนมาตรฐานของการเกิดสาร เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเมื่อสาร 1 โมล เกิดจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน

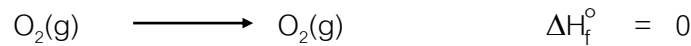
ตารางที่ 4.1 ค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดสาร (ΔH_f°) ของสารบางชนิด

สาร	ΔH_f° (kJ/mol)	สาร	ΔH_f° (kJ/mol)
H ₂ O(g)	-241.826	CaCO ₃ (s)	-1206.900
H ₂ O(l)	-285.830	CaO(s)	-635.100
HF(g)	-271.100	CH ₄ (g)	-74.810
HCl(g)	-92.312	C ₂ H ₆ (g)	-84.680
HBr(g)	-36.400	CHCl ₃ (l)	-134.500
HI(g)	+26.480	CH ₃ COOH(l)	-484.500
NH ₃ (g)	-46.110	Fe ₂ O ₃ (s)	-824.200
HN ₃ (g)	+294.100	NH ₂ CH ₂ COOH(s)	-528.100
NO(g)	+90.250	N ₂ O(g)	+82.050
H ₂ O ₂ (g)	-133.200	NO ₂ (g)	+33.180
H ₂ S(g)	-20.630	ZnO(s)	-348.300
H ₂ SO ₄ (l)	-814.000	Al ₂ O ₃ (s)	-1675.700
SO ₂ (g)	-296.800	BaCO ₃ (s)	-1216.300
SO ₃ (g)	-395.700	CCl ₄ (l)	-135.400
CO(g)	-110.523	C ₂ H ₂ (g)	+226.700
CO ₂ (g)	-393.510	C ₂ H ₄ (g)	+52.300
COCl(l)	-205.900	C ₃ H ₈ (g)	-103.800
S ₂ Cl ₂ (g)	-23.850	n-C ₄ H ₁₀ (g)	-888.000
N ₂ O(g)	+82.050	CuSO ₄ (s)	-771.400
HIO ₃ (s)	-238.600	SnCl ₂ (s)	-325.140
Br ₂ O ₃ (s)	-1272.800	SnCl ₄ (l)	-511.300
Br(g)	+111.900		

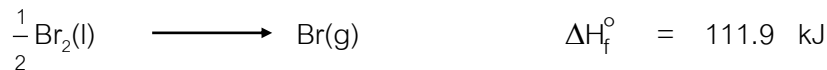
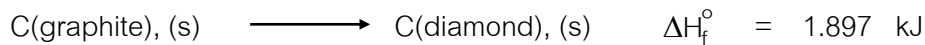
ที่มา (Moore, 1983, p. 56; Kotz & Purcell, 1991, p. 217)

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดสาร (ΔH_f°) ของสารบางชนิดที่อุณหภูมิ 298.15 K สำหรับธาตุที่มีหลายอัญรูป ให้ใช้อัญรูปที่เสถียรที่สุด ซึ่งจะมีพลังงานต่ำที่สุด เช่นคาร์บอนมี 2 อัญรูป คือ เพชรและแกรไฟต์ โดยแกรไฟต์มีค่า ΔH_f° ต่ำกว่า จึงใช้แกรไฟต์เป็นสารสำหรับสภาวะมาตรฐาน

เอนทัลปีของการเกิดธาตุที่เสถียรที่สภาวะมาตรฐานกำหนดให้มีค่าเป็นศูนย์ เช่น



ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะเริ่มต้น และสภาวะสุดท้ายของ $\text{O}_2(\text{g})$ เหมือนกันทุกประการ ΔH_f° จึงมีค่าเป็นศูนย์ ยกเว้นค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดธาตุบางชนิด เช่น

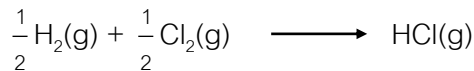


สำหรับค่า ΔH_f° ของธาตุอื่น ๆ นอกเหนือจากตารางที่ 4.1 แสดงไว้ในภาคผนวก ข

ตัวอย่างที่ 4.2 จงเขียนสมการแสดงการหาเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดธาตุต่อไปนี้

(1) $\text{HCl}(\text{g})$

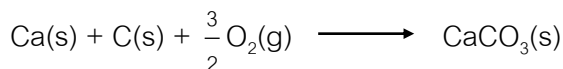
วิธีทำ เขียนสมการ



$$\Delta H_f^\circ = -92.312 \text{ kJ/mol}$$

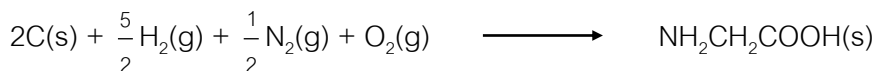
นั่นคือ เมื่อแก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับคลอรีน เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ จะมีการคายความร้อน 92.312 kJ ต่อการเกิดไฮโดรเจนคลอไรด์ 1 โมล

(2) CaCO_3



$$\Delta H_f^\circ = -1206.9 \text{ kJ/mol}$$

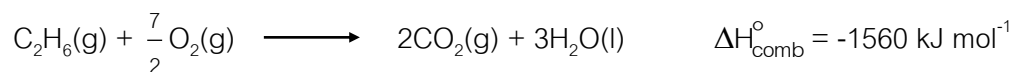
(3) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}(\text{s})$



$$\Delta H_f^\circ = -528.1 \text{ kJ/mol}$$

4.4 ความร้อนของการสันดาป

ความร้อนของการสันดาป (heat of combustion, $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$) เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของสาร 1 โมล เมื่อทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์กับออกซิเจนที่ความดัน 1 atm อุณหภูมิ 25 °C เช่น



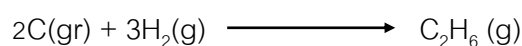
ค่าความร้อนของการสันดาป ($\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$) แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าความร้อนของการสันดาป ($\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$) ของสารบางชนิดที่ 25 °C

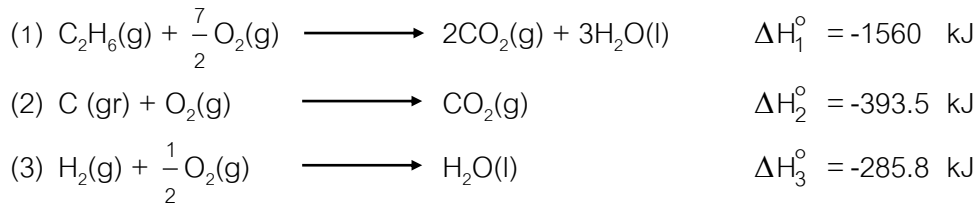
สาร	$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	สาร	$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)
C(gr)	-393.51	C ₈ H ₁₈ (l)	-5470.70
CH ₄ (g)	-889.30	CH ₃ OH(l)	-726.60
C ₂ H ₆ (g)	-1560.10	C ₂ H ₅ OH(l)	-1366.90
C ₃ H ₈ (g)	-2220.10	H ₂ (g)	-285.80
C ₄ H ₁₀ (l)	-2878.50		

ทีมา (Porile, 1987, p. 365)

การคำนวณ $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ สามารถคำนวณได้จากค่า ΔH° ของปฏิกิริยาเมื่อทราบ ΔH_f° ของสารที่เกี่ยวข้อง โดยถ้าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน ที่มากเกินไป ค่า ΔH_f° ก็คือ ค่า $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ นั้นเอง ดังนั้น ถ้าทราบค่า $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ สามารถนำมาคำนวณหาค่า ΔH_f° ได้ และในทางกลับกัน ถ้าทราบค่า ΔH_f° ก็สามารถคำนวณหา $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ ได้เช่นกัน ดังตัวอย่างที่ 4.1 ซึ่งเป็นการคำนวณหา ΔH° ของปฏิกิริยา

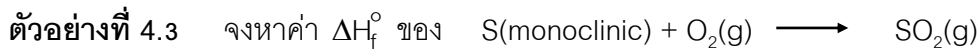


โดยกำหนดให้

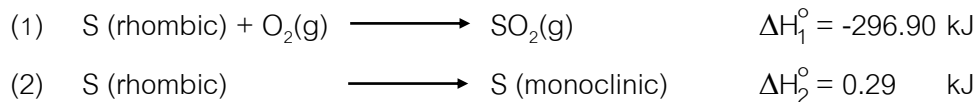


ซึ่งการหา ΔH° ของปฏิกิริยาการเกิด C_2H_6 จะเห็นได้ว่าประกอบด้วย ขั้นตอนย่อยของสมการการสันดาปของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ คือ $\text{C}(\text{gr})$, $\text{H}_2(\text{g})$ และ $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ กับ O_2 ดังนั้น ΔH_f° ของปฏิกิริยาจึงคำนวณจาก $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ ของขั้นตอนย่อยดังกล่าว เพื่อให้ได้สมการสุดท้าย ต้องใช้กฎของเฮสส์ นั่นคือ $[(2) \times 2] + [(3) \times 3] + [(-1)] = -84.4 \text{ kJ}$

ในกรณีที่มีการเปลี่ยนสถานะหรือเปลี่ยนอัญรูปของสาร จะต้องคิดค่าความร้อนแฝง (latent heat) ด้วย ดังตัวอย่างที่ 4.3



กำหนดให้

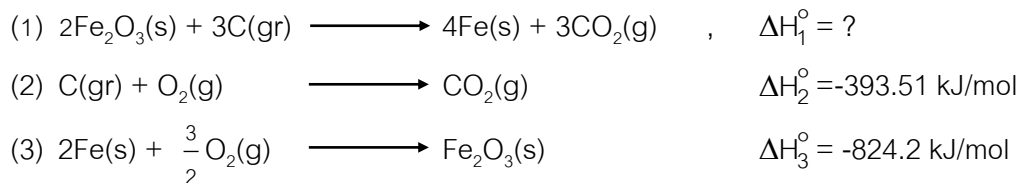


วิธีทำ เพื่อให้ได้ปฏิกิริยาในขั้นตอนสุดท้าย ต้องใช้กฎของเฮสส์ นั่นคือสมการ $[(-2) + (1)]$

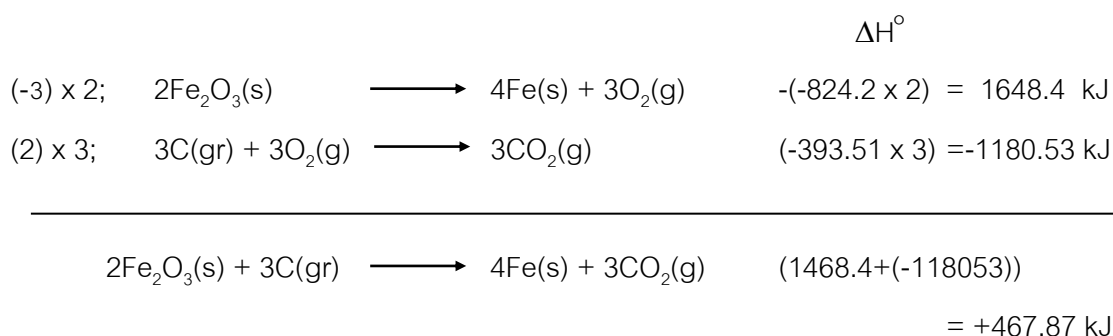
$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad \Delta H_f^\circ &= (-0.29) + (-296.90) \text{ kJ} \\
 &= -297.19 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

นั่นคือ ปฏิกิริยานี้มีการคายความร้อน 297.19 kJ

ตัวอย่างที่ 4.4 จงหา ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25°C 1 atm โดยใช้ตารางที่ 4.1 และ 4.2



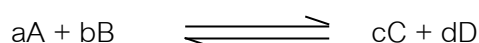
วิธีทำ เขียนสมการที่เป็นขั้นตอนย่อย เพื่อให้ได้สมการ (1) โดยที่ $[(-3) \times 2] + [(2) \times 3]$ และเขียนสมการเพื่อตรวจสอบได้เป็น



นั่นคือ ปฏิกิริยานี้มีการดูดความร้อน 467.87 kJ

การคำนวณความร้อนของปฏิกิริยา

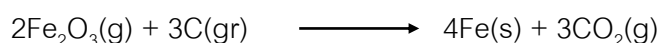
การคำนวณความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH°) โดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยา



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

หรือ
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants}) \quad (4.1)$$

ตัวอย่างที่ 4.5 จากตัวอย่างที่ 4.4 จงคำนวณหา ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปโดยใช้สมการ (4.1)



วิธีทำ จากสมการ

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

จากตารางที่ 4.1

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}) = 0 \quad (\text{ธาตุ})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}) = 0 \quad (\text{ธาตุ})$$

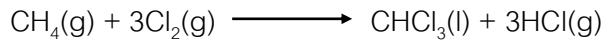
$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = [3(-393.51) \text{ kJ}] - [2(-824.2) \text{ kJ}]$$

$$= 467.87 \text{ kJ}$$

ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าที่ได้จากการคำนวณตามตัวอย่างที่ 4.4

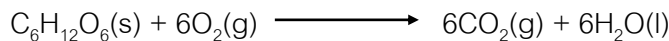
ตัวอย่างที่ 4.6 จงคำนวณค่า ΔH° ของปฏิกิริยาโดยใช้ค่าจากตารางที่ 4.1



วิธีทำ หาค่า ΔH° จากสมการ (4.1)

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ (\text{CHCl}_3) + 3\Delta H_f^\circ (\text{HCl})] - [\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)] \\ &= [(-134.5) + (3)(-92.31)] - [-74.81] \text{ kJ} \\ &= -336.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ในการคำนวณหาพลังงานความร้อนที่ได้จากการสันดาป คาร์โบไฮเดรต และไขมัน ในร่างกาย โดยคาร์โบไฮเดรตในร่างกายจะถูกย่อยจนเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (กลูโคส) แล้วจึงเข้าสู่ปฏิกิริยาการสันดาป นั่นคือ

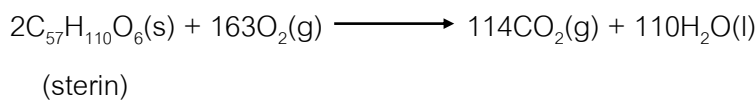


ปฏิกิริยานี้มี $\Delta H^\circ = -2816 \text{ kJ mol}^{-1}$

เนื่องจาก $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 1 โมล มี น้ำหนักโมเลกุล 180 g

$$\begin{aligned}\text{ดังนั้น } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ 1 g ให้พลังงาน} &= (-2816 \text{ kJ mol}^{-1}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}}\right) \\ &= -15.6 \text{ kJ g}^{-1}\end{aligned}$$

สำหรับไขมันปฏิกิริยาการสันดาปที่เกิดขึ้นในร่างกาย คือ



ปฏิกิริยานี้มี $\Delta H^\circ = -75,520 \text{ kJ mol}^{-1}$

เนื่องจาก sterin 1 โมล มีน้ำหนักโมเลกุล 890 g

$$\begin{aligned}\text{ดังนั้น sterin 1 g ให้พลังงาน} &= \left(\frac{-75520 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{890 \text{ g}}\right) \\ &= -42.4 \text{ kJ g}^{-1}\end{aligned}$$

จากการคำนวณหาค่าเฉลี่ยของคาร์โบไฮเดรต 1 g ให้พลังงาน 17 kJ หรือ 4 kcal

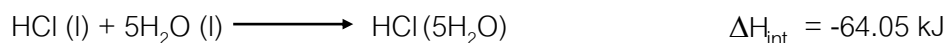
และค่าเฉลี่ยของไขมัน 1 g ให้พลังงาน 38 kJ หรือ 9 kcal ซึ่งเป็นค่าที่ใช้ในการกำหนดพลังงานของอาหาร ในทางชีวเคมี

4.5 ความร้อนของสารละลาย

ในกระบวนการเกิดสารละลาย เมื่อตัวถูกละลาย (solute) ละลายในตัวทำละลาย (solvent) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานขึ้น ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งการดูดหรือคายพลังงาน การเปลี่ยนแปลงของพลังงานหรือความร้อนเมื่อเกิดสารละลายขึ้นนี้เรียกว่า ความร้อนของสารละลาย (heat of solution, ΔH_s) ซึ่งแบ่งเป็น 2 ชนิด ได้แก่ ความร้อนอินทิกรัลของสารละลาย (integral heat of solution, ΔH_{int}) และความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลของสารละลาย (differential heat of solution, ΔH_{diff}) นอกจากนี้ยังมีความร้อนของการเกิดไฮออนในสารละลายด้วย

4.5.1 ความร้อนอินทิกรัลของสารละลาย

ความร้อนอินทิกรัลของสารละลาย เกิดขึ้นเมื่อมีการละลายของตัวถูกละลาย ลงในตัวทำละลาย ซึ่งโดยปกติค่า ΔH_{int} ขึ้นกับจำนวนโมลของตัวทำละลายด้วย ดังนั้นในการแสดงค่า ΔH_{int} จึงต้องระบุจำนวนโมลของตัวทำละลาย เช่น เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริก 1 โมล ลงในน้ำ 5 โมล จะมีค่า ΔH_{int} เท่ากับ -64.05 kJ และสามารถเขียนสมการได้ว่า



เช่นเดียวกันกับค่าอื่น ๆ เมื่อทำการทดลองที่สภาวะมาตรฐาน (สำหรับสารละลายคือ ที่ 298.15 K , 1 atm) ค่า ΔH_{int} ที่ได้คือ ค่า ΔH_{int}°

เมื่อละลายกรดซัลฟิวริกในน้ำ ที่จำนวนโมลของน้ำต่าง ๆ กัน ดังตารางที่ 4.3 พบว่า ค่า ΔH_{int}° ของสารละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อ n เพิ่มขึ้น (หรือที่สารละลายเจือจาง) โดยพบว่า ΔH_{int}° ของสารละลายกรดซัลฟิวริกมีค่าสูงสุดที่ $-96.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ เรียกค่าความร้อนที่ได้นี้ว่า ความร้อนอินทิกรัลของสารละลายเจือจางอนันต์ (integral heat of solution to finite solution)

4.5.2 ความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลของสารละลาย

ความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลของสารละลาย คือ ความร้อนที่เกิดขึ้นเมื่อเติมตัวถูกละลาย 1 โมล ลงในสารละลายที่มีตัวถูกละลายปริมาณมาก จนทำให้ความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลง สามารถหาได้จากค่าความชันของกราฟที่เขียนระหว่าง ΔH_s กับ n_1/n_2

4.5.3 ความร้อนของการเกิดไอออนในสารละลาย

ความร้อนของการเกิดไอออนในสารละลายเป็นความร้อนของปฏิกิริยาที่มีไอออนละลายในตัวทำละลายน้ำปริมาณมาก หรือเป็นสารละลายเจือจางอนันต์ โดยสามารถใช้ค่า ΔH_f° มาคำนวณหาความร้อนของปฏิกิริยาการเกิดไอออนได้ โดยมีข้อกำหนด คือ ΔH_f° ของ H^+ ในสารละลายน้ำ ที่ $25^\circ C$ มีค่าเป็นศูนย์ หรือ

$$\Delta H_f^\circ [H^+(aq)] = 0$$

โดยสามารถใช้สมการ (4.1) และตารางที่ 4.1 ประกอบการคำนวณหาความร้อนของการเกิดไอออนในสารละลายได้

4.6 พลังงานพันธะ

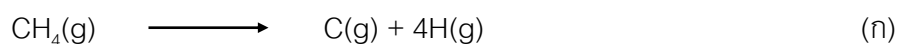
ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี ต้องมีการสลายและสร้างพันธะระหว่างสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน และมีพลังงานที่เกี่ยวข้องในการสลายและสร้างพันธะนี้ โดยค่าเอนทัลปีที่ใช้เพื่อทำให้พันธะเคมีของโมเลกุลที่เป็นแก๊ส แตกออกเป็นอะตอมที่เป็นกลางในสถานะแก๊ส หรืออนุภาคที่เป็นแก๊ส (gaseous radical) ที่ $298.15 K$ เรียกว่า พลังงานพันธะ (หรือเอนทัลปีพันธะ) ใช้สัญลักษณ์ ΔH_{298}° หรือ ΔH° ตัวอย่างเช่น



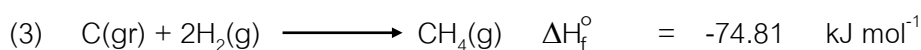
พลังงานพันธะที่คำนวณได้เป็นพลังงานพันธะเฉลี่ย พลังงานพันธะระหว่างอะตอมของธาตุบางชนิดสามารถคำนวณได้ดังนี้

4.6.1 พลังงานพันธะระหว่างคาร์บอน - ไฮโดรเจน

พิจารณาพลังงานพันธะของคาร์บอน - ไฮโดรเจน ในโมเลกุลของมีเทน ซึ่งคิดเป็น $\frac{1}{4}$ ของค่าพลังงานพันธะของการแตกตัวของปฏิกิริยา



สมการ (ก) เป็นการสลายตัวของมีเทน การคำนวณหา ΔH โดยตรงทำได้ยาก จึงต้องใช้กฎของเฮสส์มาคำนวณหาค่า ΔH ดังสมการ



เพื่อให้ได้สมการ (ก) ต้องรวมสมการดังนี้ $[(1) \times 2] + (2) - (3)$

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{E}) &= 2D(\text{H}_2) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{C}) - \Delta H_f^\circ \\ &= 2(435.9) + 716.7 - (-74.81) \quad \text{kJ} \\ &= 1663.3 \quad \text{kJ} \end{aligned}$$

ดังนั้น พลังงานพันธะของ C-H หาได้จาก $\frac{1}{4} \Delta H$

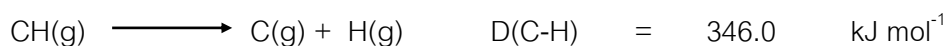
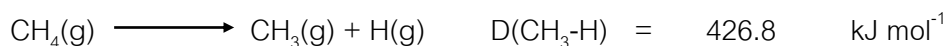
$$\begin{aligned} E_{(\text{C-H})} &= \frac{1}{4} (1663.3 \quad \text{kJ}) \\ &= 415.8 \quad \text{kJ} \\ &\cong 416 \quad \text{kJ} \end{aligned}$$

หมายเหตุ (1) D คือ dissociation energy หรือพลังงานการแตกตัว

(2) ΔH_{sub} คือ enthalpy of sublimation หรือเอนทัลปีของการระเหิด

พลังงานพันธะเฉลี่ยที่ได้เป็นพลังงานพันธะเฉลี่ยของ C-H ใน CH_4 โดยพลังงานพันธะเฉลี่ยของ C-H ในโมเลกุลแต่ละชนิดไม่เท่ากันและไม่เท่ากับ 416 kJ แต่อยู่ในช่วง $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$

พลังงานพันธะ (bond energy) และพลังงานการสลายพันธะ (bond dissociation energy) มีค่าแตกต่างกัน โดยมีสมการแสดงการแตกตัว คือ

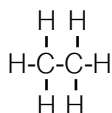


จะเห็นว่าพลังงานการสลายพันธะในแต่ละขั้นตอน ไม่เท่ากันและไม่เท่ากับ 416 kJ (ซึ่งเป็นค่าที่คำนวณได้ข้างต้น) แต่เมื่อนำพลังงานการสลายพันธะทั้ง 4 ขั้นตอน มาคิดค่าเฉลี่ย จะมีค่าเท่ากับ 416 kJ

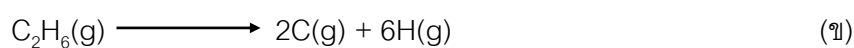
สำหรับพลังงานพันธะระหว่าง C-H มาจากการเฉลี่ยพันธะของโมเลกุล CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 และ C_4H_{10} เป็นต้น ซึ่งมีค่าเฉลี่ย 413 kJ

4.6.2 พลังงานพันธะระหว่างคาร์บอน – คาร์บอน

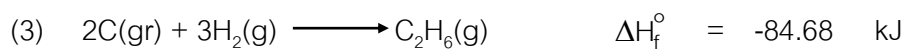
พิจารณาพลังงานพันธะของคาร์บอน ($E_{\text{(C-C)}}$) ในโมเลกุลของอีเทน (C_2H_6)



เมื่อมีการสลายพันธะทั้งหมด



ตามกฎของเฮสส์ มีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน คือ



เพื่อให้ได้สมการ (ข) ต้องรวมสมการดังนี้ $\{[(1) \times 3] + [(2) \times 2] - (3)\}$

$$\Delta H(\text{E}) = [3(435.9) + 2(716.7) - (-84.68)] \quad \text{kJ}$$

$$= 2826 \quad \text{kJ}$$

เนื่องจากอีเทนประกอบด้วย C-H 6 พันธะ และ C-C 2 พันธะ พลังงานพันธะของ C-C จึงต้องหักพลังงานพันธะของ C-H ออก นั่นคือ

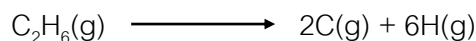
$$\Delta H(\text{E}) = 6E_{\text{(C-H)}} + E_{\text{(C-C)}}$$

$$E_{\text{(C-C)}} = \Delta H - 6E_{\text{(C-H)}}$$

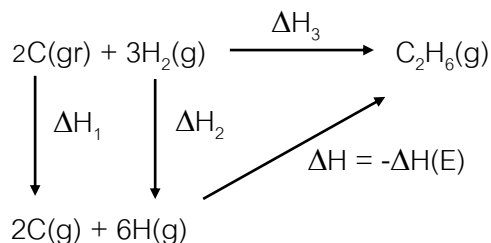
$$= 2826 - 6(413) \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

$$= 348 \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

การคำนวณหาเอนทัลปีของการเกิดสารอาจง่ายขึ้น ถ้าใช้แผนภาพพลังงาน (energy diagram) เข้าช่วย เช่นการคำนวณพลังงานพันธะของ C_2H_6



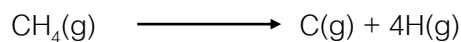
เขียนแผนภาพพลังงาน



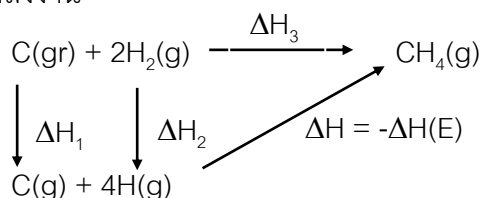
นั่นคือ $\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H(\text{E})) = \Delta H_3$

$$\begin{aligned}
 \Delta H(\text{E}) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \\
 &= 2\Delta H_{\text{sub}} + 3D(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ \\
 &= 2(716.7) + 3(435.9) - (-84.68) \text{ kJ} \\
 &= 2826 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.10 จงคำนวณพลังงานพันธะของแก๊สมีเทน โดยใช้แผนภาพพลังงาน



วิธีทำ เขียนแผนภาพพลังงาน



นั่นคือ $\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H(\text{E})) = \Delta H_3$

$$\begin{aligned}
 \Delta H(\text{E}) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \\
 &= \Delta H_{\text{sub}} + 2D(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ \\
 &= 716.7 + 2(435.9) - (-74.81) \text{ kJ} = 1663.3 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

พลังงานพันธะของ C-H, $E_{(\text{C-H})}$ หาได้จาก $\frac{1}{4} \Delta H(\text{E}) = \frac{1}{4} (1663.3) \text{ kJ}$

$$E_{(\text{C-H})} = 416 \text{ kJ}$$

นั่นคือ พลังงานพันธะของ C-H มีค่า 416 kJ

พลังงานพันธะหรือเอนทัลปีของพันธะของธาตุชนิดต่าง ๆ (ในหน่วย kJ mol⁻¹) แสดงดังตารางที่ 4.4 และ 4.5

ตารางที่ 4.4 พลังงานพันธะประเภทพันธะเดี่ยว

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	Si	S
H	436									
C	413	348								
N	391	292	161							
O	463	351	-	139						
F	563	441	270	185	153					
Cl	432	328	200	203	254	243				
Br	366	276	-	-	237	219	193			
I	299	240	-	-	258	210	178	151		
Si	339	290	-	363	541	359	289	213	177	
S	339	259	-	-	-	250	-	-	227	213

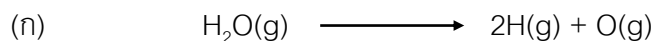
ที่มา (Moore, 1983, p. 71)

ตารางที่ 4.5 พลังงานพันธะเฉลี่ย ประเภทพันธะเดี่ยว, พันธะคู่ และพันธะสาม

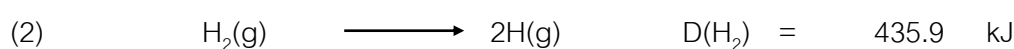
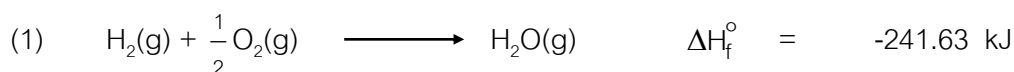
พันธะสาม	ΔH°	พันธะคู่	ΔH°	พันธะเดี่ยว	ΔH°	พันธะเดี่ยว	ΔH°
N \equiv N	946	H ₂ C=CH ₂	682	H ₃ C-CH ₃	368	H ₃ C-H	435
HC \equiv CH	962	H ₂ C=O	732	H ₂ N-NH ₂	243	H ₂ N-H	431
HC \equiv N	937	O=O (O ₂)	498	HO-OH	213	HO-H	498
		HN=O	481	F-F	159	F-H	569
		HN=NH	456	H ₃ C-Cl	349	H ₃ C-NH ₂	331
		H ₂ C=NH	644	H ₂ N-Cl	251	H ₃ C-OH	381
				HO-Cl	251	H ₃ C-F	452
				F-Cl	255	H ₃ C-I	234
						F-I	243

ที่มา (Moore, 1983, p. 72)

ตัวอย่างที่ 4.11 จากค่า ΔH_f° ของ $H_2O(g)$ กำหนดให้พลังงานการสลายตัวของ $H_2(g)$ และ $O_2(g)$ มีค่าเป็น 435.9 และ 495 kJ ตามลำดับ จงคำนวณพลังงานพันธะของ O-H จากการสลายตัวของไอน้ำ



วิธีทำ จากกฎของเฮสส์

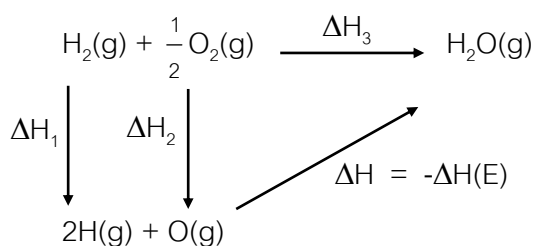


เพื่อให้ได้สมการ (ก); $[(2) + [\frac{1}{2} \times (3)] - (1)]$ จะได้ค่าเอนทัลปีของการสลายตัวของไอน้ำเป็นอะตอมของแก๊ส นั่นคือ

$$\begin{aligned} \Delta H(E) &= D(H_2) + \frac{1}{2} D(O_2) - \Delta H_f^\circ (H_2O) \\ &= 435.9 + \frac{1}{2} (495) - (-241.63) \text{ kJ} = 925.23 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{พลังงานพันธะ } (E_{(O-H)}) \text{ หาได้จาก } \frac{1}{2} (925.23) \text{ kJ} = 462.6 \text{ kJ}$$

หรืออาจใช้แผนภาพพลังงานในการคำนวณ ดังนี้



$$\text{นั่นคือ } \Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H(E)) = \Delta H_3$$

$$\Delta H(E) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

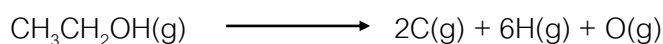
$$= D(H_2) + \frac{1}{2} D(O_2) - \Delta H_f^\circ$$

$$= (435.9) + \frac{1}{2} (495) - (-241.83) \text{ kJ}$$

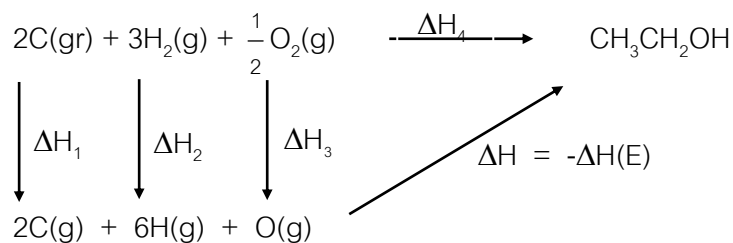
$$= 925.23 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 \text{และ} \quad E_{(\text{O-H})} &= \frac{1}{2} \Delta H(\text{E}) \\
 &= \frac{1}{2} (925.23) \text{ kJ} \\
 &= 462.6 \quad \text{kJ} \\
 &\cong 463 \quad \text{kJ}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.12 จงคำนวณพลังงานพันธะของ C-O จากการสลายตัวของเอทานอล ดังสมการ



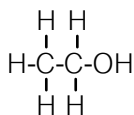
วิธีทำ เขียนแผนภาพพลังงาน



จากแผนภาพพลังงานและค่า ΔH_f° จากตารางในภาคผนวก ข จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + (-\Delta H(\text{E})) &= \Delta H_4 \\
 \Delta H(\text{E}) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 \\
 &= 2\Delta H_{\text{sub}} + 3D(\text{H}_2) + \frac{1}{2}D(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ \\
 &= 2(716.7) + 3(435.9) + \frac{1}{2}(495) - (-235.1) \text{ kJ} \\
 &= 3223.7 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

จากโครงสร้างของ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$;



$$\begin{aligned}
 \Delta H(\text{E}) &= 5(\text{C-H}) + (\text{C-C}) + (\text{C-O}) + (\text{O-H}) = 3224 \text{ kJ} \\
 (\text{C-O}) &= 3224 - 5(413) - (348) - (463) \\
 &= 348 \quad \text{kJ}
 \end{aligned}$$

พลังงานพันธะของ C-O จากการสลายตัวของเอธานอลมีค่า 348 kJ

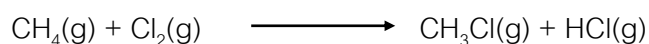
การหาค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยา (ΔH_{rxn}) เมื่อทราบค่าพลังงานพันธะ (จากตารางที่ 4.4 และ 4.5) อาจหาได้จากสมการ

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum E_{(\text{reactants})} - \sum E_{(\text{products})} \quad (4.11)$$

เมื่อ $\sum E_{(\text{reactants})}$ และ $\sum E_{(\text{products})}$ คือ พลังงานพันธะสำหรับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตามลำดับ

การคำนวณหา ΔH_{rxn} จากพลังงานพันธะดังกล่าวแสดงดังตัวอย่างที่ 4.13

ตัวอย่างที่ 4.13 จงหา ΔH_{rxn} ของปฏิกิริยา



วิธีทำ หาพลังงานพันธะสุทธิของทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

$$\begin{aligned} \sum E_{(\text{reactants})} &= 4E_{(\text{C-H})} + E_{(\text{Cl-Cl})} \\ &= 4(413) + 243 \text{ kJ} \\ &= 1895 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum E_{(\text{products})} &= 3E_{(\text{C-H})} + E_{(\text{C-Cl})} + E_{(\text{H-Cl})} \\ &= 3(413) + 328 + 432 \text{ kJ} \\ &= 1999 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}} &= 1895 - 1999 \text{ kJ} \\ &= -104 \text{ kJ} \end{aligned}$$

เอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยามีค่า -104 kJ

4.7 ผลของอุณหภูมิต่อค่า ΔH

โดยทั่วไปค่าความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH) นิยมวัดที่อุณหภูมิ 25 °C แต่บางครั้งปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นที่อุณหภูมิอื่น ๆ ด้วย ในการหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิอื่น ๆ จำเป็นต้องทราบค่าความจุความร้อน (C_p) ของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยที่

$$\Delta H = H_{(\text{products})} - H_{(\text{reactants})}$$

เมื่อทำการหาอนุพันธ์แบบแยกส่วน เทียบกับ T เมื่อ P คงที่ จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial H_{(\text{products})}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_{(\text{reactants})}}{\partial T}\right)_P\right] \quad (4.12)$$

จากสมการ (3.17) (ในบทที่ 3)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P &= C_{P(\text{products})} - C_{P(\text{reactants})} \\ &= \Delta C_P \end{aligned} \quad (4.13)$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \quad (4.14)$$

สมการ (4.13) และ (4.14) เรียกว่าสมการของเคิร์ชฮอฟฟ์ (Kirchhoff's equation) ตามชื่อของนักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ผู้ศึกษาเรื่องนี้ในปี 1858

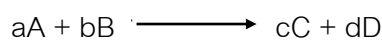
กรณีที่ 1 ในกรณีที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิไม่มาก ค่าความจุความร้อนจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จนถึงว่า ΔC_P และ ΔC_V คงที่ เมื่ออินทิเกรตสมการ (4.13) ที่ $T = T_1$ ถึง $T = T_2$ จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta H) &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ &= \Delta C_P (T_2 - T_1) \\ \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \Delta C_P (T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (4.15)$$

เมื่อ ΔH_1 คือ การเปลี่ยนแปลงความร้อนของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T_1
 ΔH_2 คือ การเปลี่ยนแปลงความร้อนของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T_2

$$\text{และ} \quad \Delta C_p = \sum C_{p(\text{product})} - \sum C_{p(\text{reactants})}$$

ซึ่งในการคำนวณต้องคำนวณจากจำนวนโมลของสารด้วย เนื่องจาก C_p คือ ค่าความจุความร้อนของสาร 1 โมล ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยา



$$\Delta C_p = [cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + bC_p(B)]$$

กรณีที่ 2 ในกรณีที่อุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงมาก ΔC_p มีค่าไม่คงที่เนื่องจาก C_p เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ เขียนสมการได้ดังนี้

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (4.16)$$

ค่า a , b และ c เป็นค่าคงที่ของสารแต่ละชนิด เช่น สำหรับแก๊สไฮโดรเจน มีค่า

$$a = 29.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad b = -0.836 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

$$c = 20.1 \times 10^{-7} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

เมื่อแทนค่าคงที่ทั้ง 3 ลงในสมการ (4.16) พบว่า แก๊สไฮโดรเจน มีค่า

$$C_p = 28.99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{ที่ } 273 \text{ K} \text{ และ}$$

$$C_p = 32.34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{ที่ } 1500 \text{ K}$$

ทำการปรับสมการ (4.16) ใหม่ ได้เป็น

$$C_p = d + eT + fT^{-2} \quad (4.17)$$

เมื่อ d , e และ f เป็นค่าคงที่ มีค่าดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าพารามิเตอร์ของสมการ $C_p = d + eT + fT^{-2}$

substance	state	d (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	e (J K ⁻² mol ⁻¹)	f (J K mol ⁻¹)
He, Ne, Ar, Kr, Xe	Gas	20.79	0	0
H ₂	Gas	27.28	3.26 × 10 ⁻³	5.00 × 10 ⁴
O ₂	Gas	29.96	4.18 × 10 ⁻³	-1.67 × 10 ⁵
N ₂	Gas	28.58	3.76 × 10 ⁻³	-5.00 × 10 ⁴
CO	Gas	28.41	4.10 × 10 ⁻³	-4.60 × 10 ⁴
CO ₂	Gas	44.22	8.79 × 10 ⁻³	-8.62 × 10 ⁵
H ₂ O	Vapor	30.54	10.29 × 10 ⁻³	0
H ₂ O	Liquid	75.48	0	0
C (gr)	Solid	16.86	4.77 × 10 ⁻³	-8.54 × 10 ⁵
NaCl	Solid	45.94	16.32 × 10 ⁻³	0

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 72)

ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C_p ที่อุณหภูมิใด ๆ หาได้จากสมการ

$$\Delta C_p = \Delta d + \Delta eT + \Delta fT^{-2} \quad (4.18)$$

อินทิเกรตสมการ (4.18) จะได้

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (4.19)$$

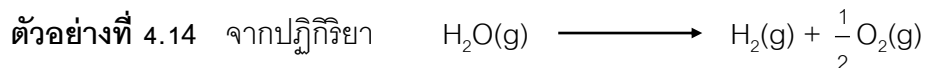
ค่า $\Delta H(T_1)$ คือ ค่าเอนทัลปีที่อุณหภูมิ 25 °C ซึ่งเป็นค่าที่ทราบ

ดังนั้น ที่อุณหภูมิใด ๆ จึงหาได้จากสมการ

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta d + \Delta eT + \Delta fT^{-2}) dT \quad (4.20)$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta d(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta e (T_2^2 - T_1^2) - \Delta f \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

(4.21)



มีค่า ΔH ที่อุณหภูมิ 291.15 K เท่ากับ 241,750 J ค่า ΔH ที่ 300 K มีค่ากี่ kJ กำหนดให้

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 33.56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad C_p(\text{H}_2) = 28.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 29.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

โดยถือว่าค่า ΔC_p คงที่ในช่วงอุณหภูมินี้

วิธีทำ จากสมการ (4.15)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

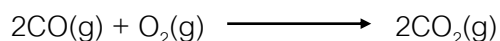
$$T_1 = 291.15 \text{ K} \quad \text{และ} \quad T_2 = 300 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) - C_p(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 28.83 + \frac{1}{2}(29.12) - 33.56 \text{ J K}^{-1} \\ &= 9.83 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= 241,750 \text{ J} + 9.83 \text{ J K}^{-1} (300 - 291.15 \text{ K}) \\ &= 241,836.99 \text{ J} \end{aligned}$$

ดังนั้น ΔH ที่ 300 K มีค่า 242 kJ

ตัวอย่างที่ 4.15 ปฏิกิริยาต่อไปนี้มีค่า ΔH ที่ 298 K เท่ากับ -565.98 kJ จงหา ΔH ที่ 2500 K



วิธีทำ จากตารางที่ 4.6

$$\begin{aligned} \Delta d &= d(\text{products}) - d(\text{reactants}) \\ &= (2 \times 44.22) - [(2 \times 28.41) + 29.96] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 1.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta e &= e(\text{products}) - e(\text{reactants}) \\ &= (2 \times (8.79 \times 10^{-3})) - [(2 \times (4.10 \times 10^{-3})) + 4.18 \times 10^{-3}] \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 5.20 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta f = f(\text{products}) - f(\text{reactants})$$

$$= (2 \times (-8.62 \times 10^5)) - [(2 \times (-0.46 \times 10^5)) + (-1.67 \times 10^5)] \text{ J K mol}^{-1}$$

$$= -14.61 \times 10^5 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

จากสมการ (4.21)

$$\Delta H = -565980 \text{ J} + [1.66 \times (2500 - 298)] + \left[\frac{1}{2} (5.20 \times 10^{-3}) (2500^2 - 298^2) \right]$$

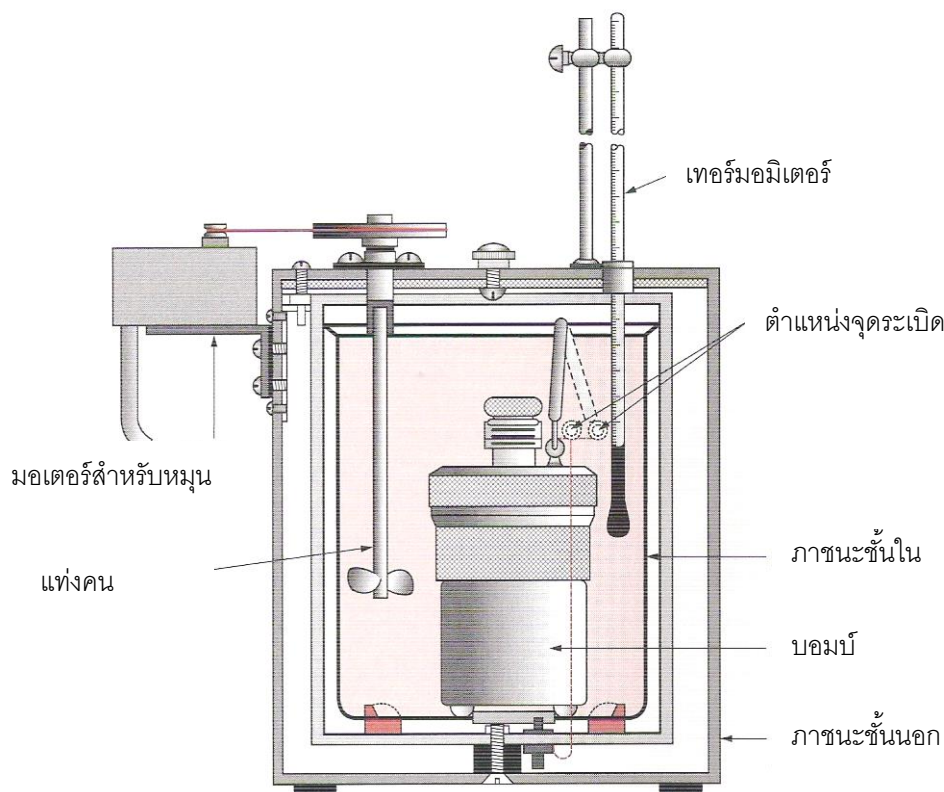
$$+ [(-14.61 \times 10^5) \left(\frac{1}{2500} - \frac{1}{298} \right)] \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -565,980 \text{ J} + [(3655.32) + (16019.11) - (4318.28)] \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -550,623.85 \text{ J mol}^{-1} = -550.62 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.8 แคลอรีมิเทรี

อุปกรณ์สำหรับวัดความร้อนของการเผาไหม้ (heat of combustion) คือ บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ ซึ่งมีส่วนประกอบดังภาพที่ 4.6 ตัวอย่างเช่น การหาพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ซูโครส ทำได้โดยนำผงน้ำตาลซูโครส วางไว้บนจานสำหรับสารตัวอย่าง ซึ่งมีเส้นลวด (หรือเส้นด้าย) สำหรับจุดระเบิดสอดอยู่ หลังจากวางบอมบ์ลงในเครื่องแล้ว เติมแก๊สออกซิเจนลงในบอมบ์ จนมีความดัน 30 atm แล้วจุดระเบิด เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ซูโครส ซึ่งในการทดลองนี้ระบบประกอบด้วย สารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ตัวบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ เทอร์โมมิเตอร์ เครื่องคน และสิ่งที่บรรจุภายในทั้งหมด (เช่น น้ำ) และส่วนที่เหลือถือเป็นสิ่งแวดล้อม สิ่งที่ต้องการวัด คือ ΔT ซึ่งต้องมีค่าเป็นบวก



ภาพที่ 4.6 บอมบ์แคลอริมิเตอร์

ที่มา (Mortimer, 2000, p.87)

ถ้าเผาสาร n โมล และให้ ΔU เป็นความร้อนของการเผาไหม้ต่อโมล ดังนั้น

$$\text{ปริมาณความร้อนที่คายออก} = -n\Delta U \quad (4.22)$$

ความร้อนปริมาณนี้ ระบบ(ตัวแคลอริมิเตอร์และสารประกอบ)ดูดไว้ทั้งหมด จึงมีความร้อนของแคลอริมิเตอร์เองด้วย ซึ่งมีค่าดังนี้

$$C_v (\text{แคลอริมิเตอร์}) = -\frac{n\Delta U}{\Delta T} \quad (4.23)$$

ค่า C_v นี้เป็นค่าที่ต้องทราบก่อนทำการทดลอง เพื่อนำไปคำนวณหา ΔU ของสารตัวอย่าง ดังนั้นก่อนทำการทดลองจึงต้องทำการเทียบปรับ (calibration) โดยใช้สารมาตรฐาน (calibration standard) โดยหาค่า C_v ได้จาก

$$C_v (\text{แคลอริมิเตอร์}) = -\frac{n_{(\text{สารมาตรฐาน})} \Delta U_{(\text{สารมาตรฐาน})}}{\Delta T} \quad (4.24)$$

หมายเหตุ: สารมาตรฐานเป็นสารที่ทราบปริมาณ และความร้อนของการเผาไหม้ (ΔU) ที่แน่นอน สารมาตรฐานที่นิยมใช้ เช่น ชูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$) และกรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH)

ขั้นต่อไปทำการวัดค่าความร้อนของการเผาไหม้ของสารตัวอย่าง ($\Delta U_{\text{สารตัวอย่าง}}$) โดยการชั่งน้ำหนักที่แน่นอน แล้วคำนวณเป็นจำนวนโมล ($n_{\text{สารตัวอย่าง}}$) แล้ววัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ค่า $\Delta U_{\text{สารตัวอย่าง}}$ สามารถหาได้จากสมการ

$$C_v (\text{แคลอรีมิเตอร์}) = - \frac{n_{\text{(สารตัวอย่าง)}} \Delta U_{\text{(สารตัวอย่าง)}}}{\Delta T} \quad (4.25)$$

การคำนวณโดยใช้สมการ (4.25) แสดงดังตัวอย่างที่ 4.16

ตัวอย่างที่ 4.16 ค่าความร้อนของการเผาไหม้ของชูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ที่ปริมาตรคงที่มีค่า $-5647 \text{ kJ mol}^{-1}$ ที่ 25°C เมื่อนำชูโครส 2.0026 g มาเผาในบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ ที่ 25°C พบว่ามีอุณหภูมิสูงขึ้น 2.966°C

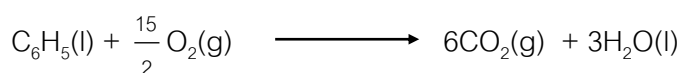
- 1) จงคำนวณความจุความร้อนของแคลอรีมิเตอร์
- 2) ถ้านำเบนซีน (C_6H_6) 0.7928 g มาเผาที่ 25°C พบว่าอุณหภูมิสูงขึ้น 3.008°C จงคำนวณ ΔU ของปฏิกิริยาดังกล่าว

วิธีทำ

- 1) หาความจุความร้อนของแคลอรีมิเตอร์จากสมการ

$$\begin{aligned} C_v (\text{แคลอรีมิเตอร์}) &= - \frac{n_{\text{(สารมาตรฐาน)}} \Delta U_{\text{(สารมาตรฐาน)}}}{\Delta T} \\ C_v (\text{แคลอรีมิเตอร์}) &= - \frac{(2.0026 \text{ g} / 342.30 \text{ g mol}^{-1}) (-5647 \text{ kJ mol}^{-1})}{2.966 \text{ K}} \\ &= 11.14 \text{ kJ K}^{-1} \end{aligned}$$

- 2) หา ΔU ของปฏิกิริยาการสันดาปของเบนซีน ซึ่งเกิดปฏิกิริยาดังนี้



จากสมการ (4.25)

$$\begin{aligned}\Delta U_{(\text{สารตัวอย่าง})} &= - \frac{C_v \text{ (แคลอรีเมตร)} \Delta T \text{ (สารตัวอย่าง)}}{n \text{ (สารตัวอย่าง)}} \\ &= - \frac{(11.14 \text{ kJ K}^{-1})(3.008 \text{ K})}{(0.7928 \text{ g} / 78 \text{ g mol}^{-1})} \\ &= -3296.81 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

หมายเหตุ: การเปลี่ยนแปลงของ $^{\circ}\text{C} = \text{K}$

สรุป

กฎของเฮสส์ คือ ผลรวมของ ΔH° ของปฏิกิริยาย่อย โดยที่ความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH°) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{products}) - \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{reactants})$$

ค่า ΔH_f° คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเมื่อสาร 1 โมล เกิดจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1 atm) และเอนทัลปีของการเกิดธาตุที่เสถียรที่สภาวะมาตรฐานมีค่าเป็นศูนย์ สำหรับพลังงานพันธะ เป็นพลังงานที่ใช้เพื่อทำให้พันธะเคมีของโมเลกุลแตกออกเป็นอะตอม ใช้สัญลักษณ์ ΔH_{298}° สำหรับค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยา (ΔH_{rxn}) เมื่อทราบพลังงานพันธะ หาได้จากสมการ

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum E_{(\text{reactants})} - \sum E_{(\text{products})}$$

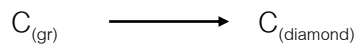
โดยทั่วไปค่าความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH) นิยมวัดที่อุณหภูมิ 25°C แต่บางครั้งปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นที่อุณหภูมิอื่น ๆ ด้วย ในการหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิอื่น ๆ จำเป็นต้องทราบค่าความจุความร้อน (C_p) ของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

ความจุความร้อน คือ ปริมาณความร้อนที่ใช้ทำให้สาร 1 โมลมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา ส่วนความจุจำเพาะ คือ ปริมาณความร้อนที่ใช้ทำให้สาร 1 กรัมมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา

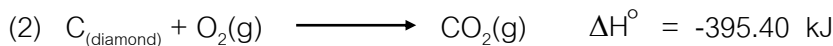
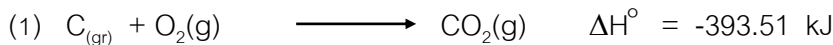
แคลอรีมิเตอร์ คือ อุปกรณ์สำหรับวัดความร้อนของการเผาไหม้ สำหรับค่าความร้อนของแคลอรีมิเตอร์สามารถหาได้จากการเทียบปรับกับสารมาตรฐาน จากนั้นวัดค่าความร้อนของการเผาไหม้ของสารตัวอย่าง โดยการชั่งน้ำหนักที่แน่นอนแล้ววัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป

คำถามท้ายบท

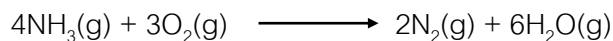
1. จงหาค่า ΔH° ของสมการ



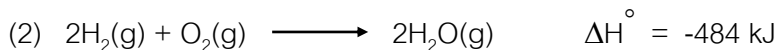
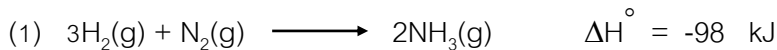
กำหนดให้



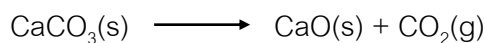
2. จงหาค่า ΔH° ของปฏิกิริยา



กำหนดให้



3. จงหาค่า ΔH° ของปฏิกิริยา



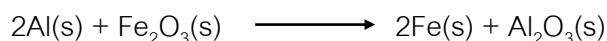
กำหนดให้

$$\Delta H_f^\circ [CaCO_3(s)] = -1206.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ [CaO(s)] = -635.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

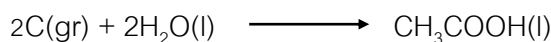
$$\Delta H_f^\circ [CO_2(g)] = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. ในกระบวนการเทอร์ไมต์ (thermite process) จากปฏิกิริยาระหว่างผงโลหะอลูมิเนียมกับ Fe_2O_3 ดังสมการ



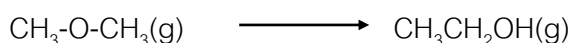
จงคำนวณปริมาณความร้อนที่เกิดจากการใช้ผง Al 20.00 g ทำปฏิกิริยากับ Fe_2O_3 ที่มีปริมาณมากเกินพอ

5. จงคำนวณ ΔH° ของปฏิกิริยา



โดยใช้ข้อมูลในภาคผนวก ข.

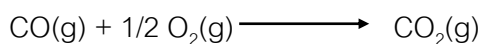
6. จากปฏิกิริยาการเกิดไอโซเมอร์ต่อไปนี้



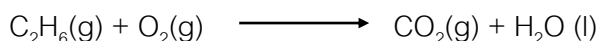
6.1 จงคำนวณหา ΔH_{298} โดยใช้ค่า $\Delta H(\text{E})$

- 6.2 จงคำนวณหา ΔH_{298} โดยใช้ ΔH_f° กำหนดให้ ΔH_f° ของ $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$ มีค่าเท่ากับ $-184.05 \text{ kJ mol}^{-1}$

7. จงหาค่า ΔH° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 600 K

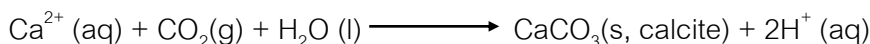


8. จงหาค่า $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ ของปฏิกิริยา

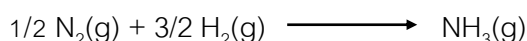


โดยใช้ค่าความร้อนของการเกิดสาร

9. จงหาค่า ΔH° ของปฏิกิริยาการตกตะกอนของ CaCO_3 เมื่อผ่าน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารละลายของ Ca^{2+} ในน้ำ ที่ 25°C

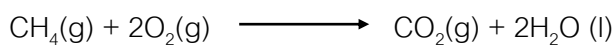


10. จงหาค่า ΔH_f° ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 398 K



เมื่อค่า C_p ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

11. จงคำนวณค่า ΔH° (373 K) ของปฏิกิริยา



เมื่อค่า C_p ขึ้นกับอุณหภูมิ

12. เมื่อตัดกล้วยมาชิ้นหนึ่งหนัก 2.712 g แล้วนำไปเผาในบอมบ์แคลอริมิเตอร์ ทำให้มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 3.05°C และเมื่อนำกรดเบนโซอิก ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 0.316 g มาเผาพบว่าทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 3.24°C ถ้าความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิกที่ปริมาตร คงที่มีค่าเป็น $-3227 \text{ kJ mol}^{-1}$ และกล้วยหนึ่งผล มีน้ำหนักเฉลี่ย 125 g จงคำนวณหาพลังงานที่ได้จากกล้วย 1 ผล ในหน่วย kcal

บทที่ 5

กฎข้อที่สอง และสามของอุณหพลศาสตร์

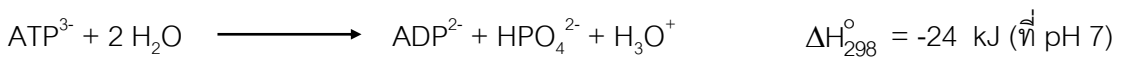
กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ เป็นกฎของการอนุรักษ์พลังงานซึ่งสามารถคำนวณหาพลังงาน งาน และเอนทัลปีของระบบ แต่ไม่สามารถบอกทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาได้ เคลลาซิอุส (Rudolf Clausius) เป็นผู้เสนอฟังก์ชันตัวใหม่ คือ เอนโทรปี (entropy, S) เพื่อใช้บอกถึงความไม่เป็นระเบียบในระบบ (disorder) นั่นคือ ระบบที่มีเอนโทรปีสูงจะมีความไม่เป็นระเบียบสูง คำว่าเอนโทรปีมาจากภาษากรีก แปลว่า to give direction และมีจุดเริ่มต้นจากการวิเคราะห์การทำงานของเครื่องจักรกลความร้อน เพื่อให้เครื่องจักรนั้น ๆ มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยคาร์โนต์ (Nicolas Léonard Sadi Carnot) ซึ่งเป็นวิศวกรทหารชาวฝรั่งเศส (Rock, 1983, p. 87)

5.1 การเกิดได้เองของระบบ

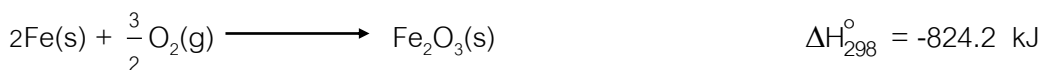
ระบบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เองอาจเป็นระบบที่เกิดจากปฏิกิริยาคายความร้อน หรือปฏิกิริยาดูดความร้อนก็ได้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการสมมูลของกรดและเบส



ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ของ ATP ไปเป็น ADP



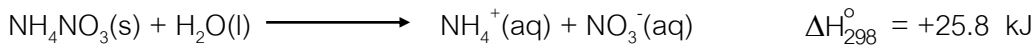
หรือปฏิกิริยาการเกิดสนิมของเหล็ก



ปฏิกิริยาทั้งสามข้างต้น เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ในบางครั้งปฏิกิริยาดูดความร้อนสามารถเกิดขึ้นได้เองเช่นกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการระเหยของน้ำ



ปฏิกิริยาการละลายของสาร



หรือปฏิกิริยาการระเหิดของลูกเหม็น



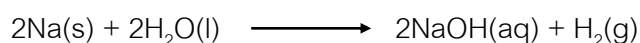
ปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เองจึงทั้งที่มีค่าเอนทัลปี (ΔH) เป็นบวกและลบ จึงไม่สามารถใช้ ΔH เป็นข้อพิจารณาสำหรับบ่งบอกการเกิดขึ้นได้เองของปฏิกิริยาได้ การเปรียบเทียบกระบวนการเกิดได้เอง และกระบวนการผันกลับได้ แสดงดังภาพที่ 5.1 ข้อแตกต่างระหว่างกระบวนการเกิดได้เอง และกระบวนการผันกลับได้คือ ในกระบวนการผันกลับได้ ระบบสามารถเกิดในทิศทางที่ตรงข้ามกับทิศทางเดิมได้ ส่วนกระบวนการเกิดได้เอง ระบบไม่สามารถเกิดในทิศทางตรงข้ามได้

ภาพที่ 5.1 (ก) แสดงการขยายตัวของแก๊ส ด้านความดันภายนอก (P_{ex}) เมื่อ $P \gg P_{\text{ex}}$ (ด้านซ้าย) แก๊สสามารถขยายตัวได้เอง แต่ถ้า $P \sim P_{\text{ex}}$ (ด้านขวา) ระบบอยู่ในสมดุลแล้ว ถ้ามีการเพิ่ม P_{ex} เพียงเล็กน้อย ระบบพยายามออกแรงต้านความดันภายนอก ซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับได้

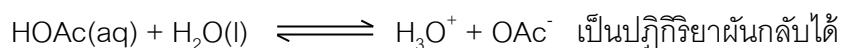
ภาพที่ 5.1 (ข) แสดงการเย็นตัวของระบบ ถ้าให้อุณหภูมิของระบบ (T_{sys}) มากกว่าสิ่งแวดล้อม ($T_{\text{system}} \gg T_{\text{bath}}$) เป็นกระบวนการเกิดได้เอง ความร้อนจากระบบจะไหลสู่สิ่งแวดล้อม แต่ถ้า $T_{\text{system}} \sim T_{\text{bath}}$ เป็นกระบวนการผันกลับได้ โดยถ้าเพิ่มอุณหภูมิของน้ำในสิ่งแวดล้อม (T_{bath}) เพียงเล็กน้อย จะเกิดการถ่ายเทความร้อนจากสิ่งแวดล้อมไปสู่ระบบ

ภาพที่ 5.1 (ค) แสดงการเปลี่ยนสถานะ ถ้าให้อุณหภูมิของน้ำมากกว่า 0°C ($T_{\text{H}_2\text{O}} \gg 0^\circ\text{C}$) น้ำแข็งละลายได้เอง แต่ถ้า $T_{\text{H}_2\text{O}} = 0^\circ\text{C}$ เมื่อให้ความร้อนเพียงเล็กน้อยแก่ระบบ น้ำแข็งจะละลาย $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ เป็นกระบวนการเกิดได้เอง และถ้าดึงความร้อนเพียงเล็กน้อยออกจากระบบ น้ำจะกลายเป็นน้ำแข็ง $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับได้

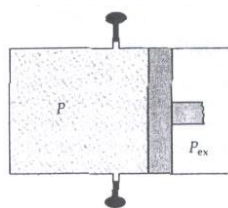
ภาพที่ 5.1 (ง) เป็นปฏิกิริยาทางเคมี



ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้เอง ส่วนปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ระหว่าง

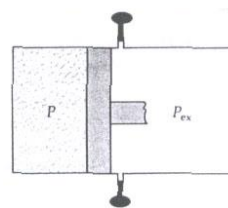


Spontaneous process



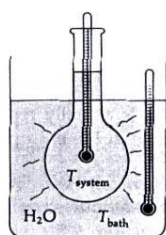
$$P \gg P_{ex}$$

Reversible process

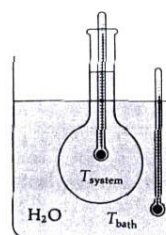


$$P \sim P_{ex}$$

(ก)

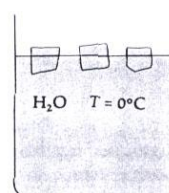
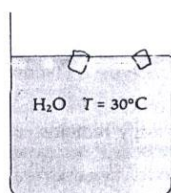


$$T_{system} \gg T_{bath}$$

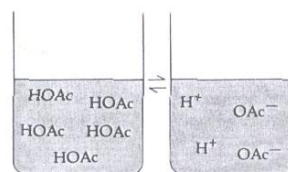
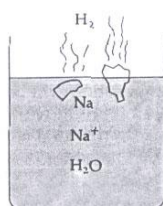


$$T_{system} \sim T_{bath}$$

(ข)



(ค)



Concentrated
HOAc

Dilute
HOAc

(ง)

ภาพที่ 5.1 กระบวนการเกิดได้เอง และกระบวนการผันกลับได้ของปฏิกิริยา

(ก) การขยายตัวของแก๊ส

(ข) การเย็นตัวของระบบ

(ค) การเปลี่ยนแปลงสถานะของระบบ

(ง) การเกิดปฏิกิริยาเคมีของระบบ

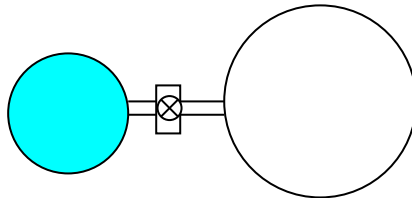
ที่มา (Porile, 1987, p. 373)

5.2 การเกิดได้เองและความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุล

เพื่อความเข้าใจถึงปัจจัยที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง พิจารณากระบวนการเกิดได้เองที่ขึ้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้ายมีพลังงานเท่ากัน ดังนี้

(1) กระบวนการที่แก๊ส 2 ชนิดแพร่เข้าหากันที่ อุณหภูมิ และความดันเดียวกัน ซึ่งเกิดขึ้นได้เอง กระบวนการนี้เป็นผลเนื่องมาจาก การเพิ่มขึ้นของความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุล

(2) การขยายตัวของแก๊สอุดมคติที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งเกิดการขยายตัวเข้าไปในทรงกลมสุญญากาศ ดังภาพที่ 5.2



ขั้นเริ่มต้น

$$P_1 = 8.0 \text{ atm}$$

$$V_1 = 1.0 \text{ dm}^3$$

$$T_1 = T_2 = T = 298.15 \text{ K}$$

$$n_1 = n_2 = n = 0.327 \text{ mol}$$

ขั้นสุดท้าย

$$P_2 = 2.0 \text{ atm}$$

$$V_2 = 4.0 \text{ dm}^3$$

ภาพที่ 5.2 การขยายตัวของแก๊สอุดมคติที่อุณหภูมิคงที่ เข้าสู่สุญญากาศ

แก๊สอุดมคติแพร่จากทรงกลมเล็กด้านซ้ายมือในขั้นเริ่มต้น ซึ่งมีความดัน 8.0 atm ปริมาตร 1.0 dm^3 ไปสู่ทรงกลมใหญ่ด้านขวามือในขั้นสุดท้าย ทำให้มีความดัน 2.0 atm ปริมาตร 4.0 dm^3

เนื่องจาก U ขึ้นอยู่กับ T เท่านั้น ดังนั้นที่อุณหภูมิคงที่; $\Delta U = 0$ และจากสมการ (3.7) ในบทที่ 3

$$\Delta U = q + w = 0$$

งาน (w) เป็นศูนย์ เนื่องจากเป็นการขยายตัวเข้าไปในสุญญากาศ

$$\text{ดังนั้น} \quad q = 0$$

การเกิดได้เองในกรณีนี้เป็นผลจากการเพิ่มความไม่เป็นระเบียบ หรือเพิ่มความเป็นอิสระในการเคลื่อนที่ของโมเลกุล เนื่องจากในขั้นสุดท้ายมีปริมาตรมากกว่า จึงมีความไม่เป็นระเบียบของแก๊สมากกว่า

ให้แก๊สมีขั้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้ายเช่นเดียวกับกรณีที่แล้ว แต่ให้มีการขยายตัวต้านความดันภายนอกที่คงที่ (2.0 atm) และรักษาอุณหภูมิให้คงที่ที่ 25°C ซึ่งเป็นการขยายตัวแบบอุณหภูมิคงที่ ดังภาพที่ 5.3



ขั้นเริ่มต้น

$$P_1 = 8.0 \text{ atm}$$

$$V_1 = 1.0 \text{ dm}^3$$

$$T_1 = T_2 = 298.15 \text{ K}$$

$$P_{\text{ex}} = 2.0 \text{ atm}$$

ขั้นสุดท้าย

$$P_2 = 2.0 \text{ atm}$$

$$V_2 = 4.0 \text{ dm}^3$$

ภาพที่ 5.3 การขยายตัวของแก๊สอุดมคติต้านความดันภายนอกที่คงที่

$$w = -P_{\text{ex}} \Delta V$$

$$= -(2.0 \text{ atm}) (3.0 \text{ dm}^3)$$

$$w = -6.0 \text{ dm}^3 \text{ atm} \left(101.325 \frac{\text{J}}{\text{dm}^3 \text{ atm}}\right)$$

$$= -608 \text{ J} = -0.608 \text{ kJ}$$

สิ่งแวดล้อมรับการถ่ายเทงานจากระบบ

เนื่องจาก
$$\Delta U = q + w = 0$$

$$q = -w$$

ระบบจึงดูดความร้อน 0.608 kJ ด้วย เพื่อให้ระบบสามารถรักษาอุณหภูมิให้คงที่ได้ แรงขับสำหรับกระบวนการเกิดขึ้นเองในกรณีนี้ มาจากการเพิ่มขึ้นของความไม่เป็นระเบียบในการเคลื่อนที่ของแก๊ส

5.3 กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

สำหรับกฎข้อที่สองมีนิยามคือ ในกระบวนการที่ผันกลับได้ เอนโทรปีของจักรวาล ซึ่งประกอบด้วยระบบและสิ่งแวดล้อม จะมีค่าคงที่ หรือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) ของจักรวาลเป็นศูนย์ ส่วนในกระบวนการผันกลับไม่ได้ เอนโทรปีของจักรวาลจะเพิ่มขึ้น และค่า ΔS จะมีเครื่องหมายเป็นบวก ($\Delta S > 0$) ซึ่งจักรวาลในที่นี้หมายถึง ระบบโดดเดี่ยว

การเกิดได้เองของปฏิกิริยาส่วนใหญ่ เป็นไปตามทิศทางที่มีการเพิ่มความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุล โดยที่ความไม่เป็นระเบียบของระบบวัดในรูปของเอนโทรปี ใช้สัญลักษณ์ S ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี คือ ΔS เป็นฟังก์ชันสถานะ

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

ΔS มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณความร้อน (q_{rev}) และมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย สารที่มีเอนโทรปีสูงจะมีความไม่เป็นระเบียบมากกว่าสารที่มีเอนโทรปีต่ำกว่า เช่นที่ อุณหภูมิ 0 K ระบบของผลึกส่วนใหญ่ จะมีความเป็นระเบียบสูงมาก แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิจนให้แก่วัสดุ ความไม่เป็นระเบียบของผลึกจะลดลง หรือมีเอนโทรปีเพิ่มขึ้นนั่นเอง

สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำที่

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

q_{rev} เป็นความร้อนที่ถูกดึงดูดในกระบวนการผันกลับได้ (เป็นความร้อนที่มากที่สุด) กระบวนการที่อุณหภูมิต่ำที่; $\Delta U = 0$

จากสมการ (3.13); $\Delta U = q + w = 0$

นั่นคือ $q = -w$

และ $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln V_2/V_1$

ดังนั้น

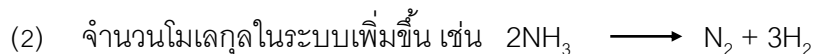
$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.1)$$

หน่วยของ ΔS คือ JK^{-1}

ถ้า ΔS เป็น บวก (+) ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น

ΔS เป็น ลบ (-) ความไม่เป็นระเบียบลดลง

ตัวอย่างของระบบที่มี ΔS เป็นบวก เช่น

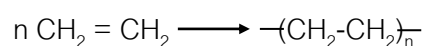
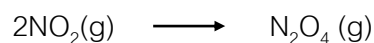


(3) การเปลี่ยนสถานะในทิศทางที่ทำให้ปริมาตรเพิ่มขึ้น เช่น ของแข็งหลอมเหลว (ยกเว้นน้ำ) หรือการกลายเป็นไอของของเหลว

(4) การละลาย การผสมสารบริสุทธิ์เข้าด้วยกัน

ส่วนระบบที่มี ΔS เป็นลบ ปฏิกริยาจะเกิดในทิศทางตรงกันข้ามกับระบบข้างต้น ตัวอย่างเช่น

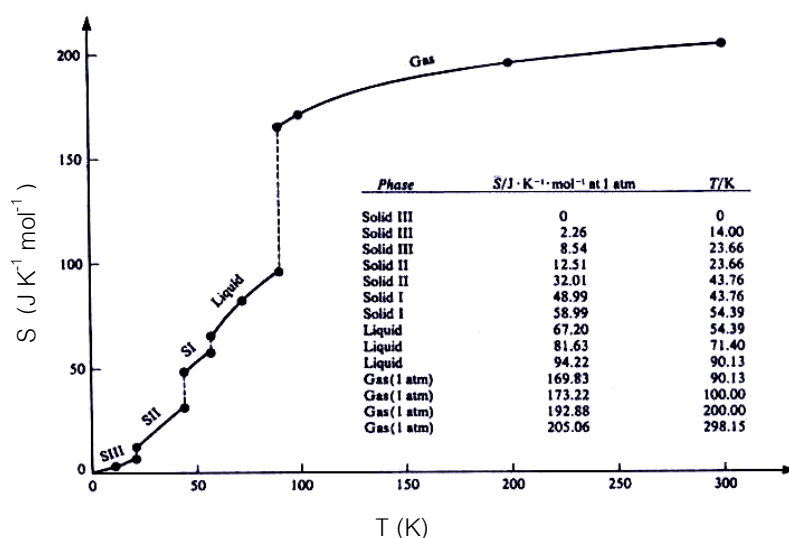
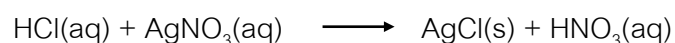
(1) การรวมตัวของโมเลกุลเล็กเป็นโมเลกุลใหญ่ หรือปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ เช่น



(2) จำนวนโมเลกุลในระบบลดลง เช่น $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(3) การเปลี่ยนสถานะในทิศทางที่ทำให้ปริมาตรลดลง เช่น แก๊สเป็นของเหลวหรือของเหลวกลายเป็นของแข็ง

(4) การตกตะกอน ตกผลึก เช่น



ภาพที่ 5.4 เอนโทรปีของการเปลี่ยนสถานะของออกซิเจน

ที่มา (Rock, 1983, p. 87)

ภาพที่ 5.4 แสดงค่าเอนโทรปีต่อโมลของออกซิเจน ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากของแข็งเป็นแก๊สที่ความดันบรรยากาศ จากกราฟจะเห็นได้ว่า ค่าเอนโทรปีของสารเพิ่มขึ้นตลอดเวลาที่มีการเปลี่ยนสถานะของสาร และค่า ΔS ของการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวเป็นแก๊สมีค่าสูงกว่า ΔS ของการเปลี่ยนแปลงจากของแข็งเป็นของเหลวมาก ($\Delta S_{\text{lig} \rightarrow \text{gas}} \gg \Delta S_{\text{solid} \rightarrow \text{lig}}$)

ตัวอย่างที่ 5.1 เฮกเซน (C_6H_{14}) มีจุดเดือด 68.7°C ถ้าความร้อนของการกลายเป็นไอของเฮกเซนที่ 1 atm มีค่า $6896 \text{ cal mol}^{-1}$ จงหา ΔS ของกระบวนการนี้

วิธีทำ จากสมการ (5.1)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{q_{\text{rev}}}{T} \\ &= \frac{6896 \text{ cal mol}^{-1}}{341.85 \text{ K}} \\ &= 20.17 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

นั่นคือ การระเหยของเฮกเซนมีค่า $\Delta S = 20.17 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(ถ้าเป็นการควบแน่นของเฮกเซน $\Delta S = -20.17 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ตัวอย่างที่ 5.2 จงหาค่า ΔS จากการขยายตัวของแก๊ส กำหนดให้

$$\begin{array}{ll} P_1 = 8.0 \text{ atm} & P_2 = 2.0 \text{ atm} \\ V_1 = 1.0 \text{ dm}^3 & V_2 = 4.0 \text{ dm}^3 \\ n = 0.327 \text{ mol} & T = 298.15 \text{ K} \end{array}$$

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

$$\begin{aligned}\Delta S &= (0.327 \text{ mol}) (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{4.0}{1.0}\right) \\ &= 3.77 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

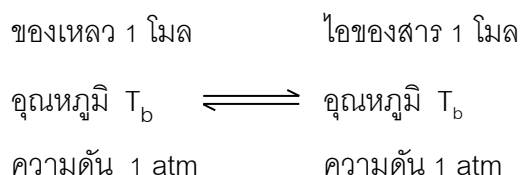
ค่าเอนโทรปีจากการขยายตัวของแก๊ส มีค่า 3.77 J K^{-1}

5.4 เอนโทรปีของการเปลี่ยนสถานะ

การเปลี่ยนสถานะของระบบ เช่น การหลอมเหลว การกลายเป็นไอและการระเหิด ถือเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีต่าง ๆ กัน ดังนี้

5.4.1 เอนโทรปีของการกลายเป็นไอ

เอนโทรปีของการกลายเป็นไอ (entropy of vaporization, ΔS_{vap}) พิจารณากระบวนการกลายเป็นไอของของเหลว 1 โมล ณ อุณหภูมิซึ่งเป็นจุดเดือด (boiling point, T_b) ของของเหลวนั้น



ค่าความร้อน (q_{rev}) หรือเอนทัลปี (ΔH) ที่เกี่ยวข้องคือ ความร้อนแฝงของการระเหยหรือความร้อนของการกลายเป็นไอ มีความสัมพันธ์กับเอนโทรปีดังนี้

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_b} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \quad (5.2)$$

เมื่อ ΔS_{vap} คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการระเหย

ΔH_{vap} คือ ความร้อนของการกลายเป็นไอหรือเอนทัลปีของการกลายเป็นไอ

ต่อโมลของสาร

และ $\Delta H_{\text{vap}} > 0$ เนื่องจากเป็นกระบวนการดูดความร้อน

ค่า $\Delta S_{\text{vap}} > 0$ เสมอ

$$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta S_{\text{gas}} - \Delta S_{\text{lig}} > 0$$

หลักเกณฑ์ของเทราทัน (Trouton's Rule) กล่าวว่าเอนโทรปีของการกลายเป็นไอของของเหลวโดยทั่วไป โดยเฉพาะของเหลวที่ไม่มีขั้ว (non-polar liquid) จะมีอัตราส่วน $\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$ ประมาณ $88 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ที่จุดเดือดปกติ

สำหรับเอทานอลและน้ำมีค่า ΔS สูง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ค่าเอนโทรปีของการระเหยของเหลวบางชนิดแสดงดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ค่าเอนโทรปีของการระเหยของเหลวบางชนิด

สาร	t_b ($^{\circ}\text{C}$)	T_b (K)	ΔH_{vap} (kJ mol^{-1})	$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_b$ ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
C_6H_6	80.1	353.3	30.8	87.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.5	351.7	39.2	111.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	34.6	307.8	26.0	84.5
Hg	356.6	629.8	59.3	94.1
C_5H_{12}	36.2	309.4	25.8	83.3
H_2O	100.0	373.2	40.7	109.0

ที่มา (Segal, 1989, p. 635)

ตัวอย่างที่ 5.3 จุดเดือดปกติของแอซีโตน (CH_3COCH_3) และไนโตรเบนซีน ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) มีค่า 56.2°C และ 210.8°C ตามลำดับ จงประมาณค่า ΔH ของของเหลวทั้งสองจากกฎของเทราทัน

วิธีทำ จากสมการ (5.2)

$$\Delta H_{\text{vap}} \cong T_b \Delta S_{\text{vap}}$$

จากกฎของเทราทัน $\Delta S_{\text{vap}} = 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ จะได้

สำหรับแอซีโตน; $T_b = 329.35 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}} &= (329.35 \text{ K})(88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 29 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

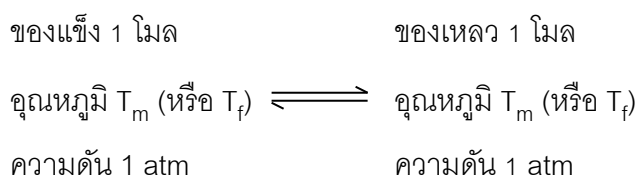
สำหรับไนโตรเบนซีน; $T_b = 483.95 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{vap}} &= (483.95 \text{ K})(88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 43 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

นั่นคือ ΔH_{vap} ของแอซีโทนและไนโตรเบนซีนมีค่าประมาณ 29 kJ mol^{-1} และ 43 kJ mol^{-1} ตามลำดับ

5.4.2 เอนโทรปีของการหลอมเหลว

เอนโทรปีของการหลอมเหลว (entropy of fusion, ΔS_{fus}) สามารถหาได้โดยพิจารณากระบวนการหลอมเหลวของของเหลว 1 โมล ณ อุณหภูมิซึ่งเป็นจุดหลอมเหลว (melting point, T_m) หรือจุดเยือกแข็ง (freezing point, T_f) ดังนี้



ค่าความร้อน (q_{rev}) หรือเอนทัลปี (ΔH) ที่เกี่ยวข้องคือ ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวต่อ 1 โมลของสาร โดยเขียนสมการได้ดังนี้

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m} \quad (5.3)$$

เมื่อ ΔS_{fus} คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการหลอมเหลว

ΔH_{fus} คือ ความร้อน (เอนทัลปี) ของการหลอมเหลวต่อโมลของสาร

ค่า $\Delta H_{\text{fus}} > 0$ เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ดังนั้น $\Delta S_{\text{fus}} = S_{\text{liq}} - S_{\text{solid}} > 0$

ค่า ΔS_{fus} ของสารบางชนิดแสดงดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 ค่าเอนโทรปีของการหลอมเหลวของสารบางชนิดที่จุดหลอมเหลวปกติ

สาร	t_m (°C)	T_m (K)	ΔH_{fus} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T_m$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
C ₆ H ₆	5.5	278.7	9.95	35.7
C ₂ H ₅ OH	-114.5	158.7	5.02	31.6
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	-116.3	156.9	7.27	46.3
Hg	-38.9	234.3	2.33	9.94
C ₅ H ₁₂	-129.7	143.5	8.42	58.7
H ₂ O	0.0	273.2	6.01	22.0

ที่มา (Segal, 1989, p. 636)

ถ้าเปรียบเทียบค่า ΔS_{vap} ในตารางที่ 5.1 และ ΔS_{fus} ในตารางที่ 5.2 สำหรับสารชนิดเดียวกัน พบว่าค่า ΔS_{fus} จะมีค่าต่ำกว่า หรือมีความเป็นระเบียบมากกว่าเสมอ

5.5 เอนโทรปีสัมบูรณ์และกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์

ในการหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (ΔS) จากสมการที่ผ่านมาเป็นการหาจากค่าความดัน ปริมาตร ความจุความร้อน หรือจากค่าเอนทัลปี สำหรับค่าเอนโทรปีของสารที่สภาวะหนึ่ง ๆ อาจคำนวณจากสมการ

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (5.4)$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

หรือ

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T \quad (5.5)$$

โดยที่ S_T คือ เอนโทรปีของสารที่อุณหภูมิใด ๆ

S_0 คือ เอนโทรปีของสารที่ 0 เคลวิน

C_p คือ ความจุความร้อน มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงต่าง ๆ ของสาร ตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่ 0 K ถึงอุณหภูมิ T ซึ่งมีช่วงของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังนี้

- (1) เอนโทรปีของผลึกที่อุณหภูมิตั้งแต่ 0 K ถึงจุดหลอมเหลว (T_m)
- (2) เอนโทรปีของการหลอมเหลว
- (3) เอนโทรปีจากจุดหลอมเหลว ถึงจุดเดือด (T_b)
- (4) เอนโทรปีของการกลายเป็นไอ
- (5) เอนโทรปีจากจุดเดือด ถึงอุณหภูมิ T

หรือเขียนสมการรวมได้ดังนี้

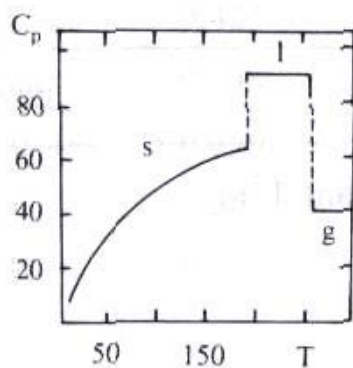
$$S_T = S_0 + \int_0^{T_m} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)}{T} dT \quad (5.6)$$

หรือ

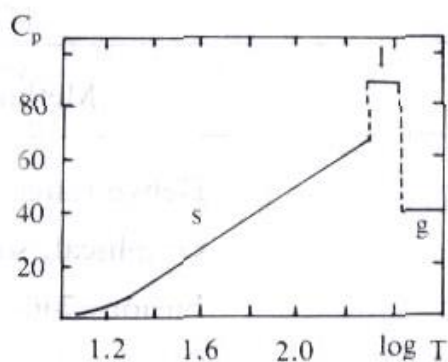
$$S_T = S_0 + \int_0^{T_m} C_p(s) d \ln T + \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} C_p(l) d \ln T + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T C_p(g) d \ln T \quad (5.7)$$

ค่า C_p กับ T และ C_p กับ $\log T$ ที่ความดัน 1 atm ของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในสถานะต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 5.5 พื้นที่ใต้กราฟคือค่าเอนโทรปี

ค่าเอนโทรปีของสารในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ สามารถวัดได้โดยใช้แคลอริมิเตอร์ ส่วนค่าเอนโทรปีที่ 0 องศาเคลวิน (S_0) ยังไม่สามารถวัดได้ จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายคนพยายามหาค่า S_0 นี้ โดยในปี 1923 ลิวอิส (G.N. Lewis) ได้ข้อสรุป คือ **เอนโทรปีของผลึกสมบูรณ์ของทั้งธาตุและสารประกอบบริสุทธิ์ มีค่าเท่ากับศูนย์ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ศูนย์องศาสัมบูรณ์** ซึ่งถือว่าเป็นกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ (third law of thermodynamics) ค่า S° ที่ 25°C ของสารบางชนิดแสดงดังตารางที่ 5.3 เรียกเอนโทรปีนี้ว่า เอนโทรปีมาตรฐาน หรือเอนโทรปีสัมบูรณ์ (absolute entropy) ค่าเอนโทรปีของสารอื่น ๆ แสดงไว้ในภาคผนวก ค



(ก)



(ข)

ภาพที่ 5.5 (ก) ค่า C_p กับ T และ (ข) C_p กับ $\log T$ ของแก๊สซิลเฟอร์ไดออกไซด์ที่หมา (Silbey & Alberty, 2001, p. 92)

ตารางที่ 5.3 ค่าเอนโทรปีมาตรฐานของสารบางชนิดที่ 298.15 K

สาร	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	สาร	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
แก๊ส			
H ₂	130.59	CO ₂	213.70
H ₂ O	188.72	NH ₃	192.50
N ₂	191.50	SO ₂	248.50
O ₂	205.10	CH ₄	186.20
Cl ₂	223.00	C ₂ H ₂	200.80
HCl	186.60	C ₂ H ₄	219.50
CO	197.50	C ₂ H ₆	229.60

ตารางที่ 5.3 (ต่อ)

สาร	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	สาร	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ของเหลว			
mercury	76.02	bromobenzene	208.00
bromine	1.52	Benzene	173.00
water	70.00	Toluene	220.00
methanol	127.00	n-hexane	296.00
ethanol	161.00	cyclohexane	205.00
ของแข็ง			
C (diamond)	2.44	I ₂	116.10
C (gr)	5.69	NaCl	72.38
S (rhombic)	31.90	LiF	37.10
S (monoclinic)	32.60	CuSO ₄ ·5H ₂ O	305.00
Cu	33.30	CuSO ₄	113.00
Fe	27.20	AgCl	96.23

ที่มา (Moore, 1983, p. 111)

ข้อสังเกต จากตารางที่ 5.3 มีดังนี้

(1) ค่าเอนโทรปีมาตรฐาน (S°) ของของแข็งมีค่าต่ำกว่าของเหลว และ S° ของของเหลวมีค่าต่ำกว่าแก๊ส

(2) โมเลกุลที่ซับซ้อนและมีขนาดใหญ่ จะมีค่า S° สูงกว่าโมเลกุลขนาดเล็ก

(3) สำหรับของแข็ง S° มีค่าสูงขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น เช่น C ($z = 6$) มีค่า $S^\circ = 2.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (สำหรับเพชร) และ $5.694 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (สำหรับแกรไฟต์) Cu ($z = 29$) มีค่า $S^\circ = 33.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(4) S° ของอะตอมเดี่ยวเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มของอิเล็กตรอน และโปรตอน เช่น He(g) มีค่า $S^\circ = 126.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ในขณะที่ Ne(g) มีค่า $S^\circ = 144.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(5) เอนโทรปีมาตรฐานของโลหะทั้งหมดมีค่าต่ำกว่า $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ตัวอย่างที่ 5.4 จากข้อมูลต่อไปนี้ข้อใดมี S° มากกว่ากัน

(1) Al(s) และ Pb(s) ที่อุณหภูมิเดียวกัน

ตอบ Pb(s) มีค่า S° สูงกว่า เพราะมีเลขอะตอมสูงกว่า

(2) Ag(s) ที่ 298 K และ Ag(s) ที่ 398 K

ตอบ Ag(s) ที่ 398 K สูงกว่า เพราะมีอุณหภูมิสูงกว่า

(3) LiCl(s) และ LaCl₃ ที่อุณหภูมิเดียวกัน

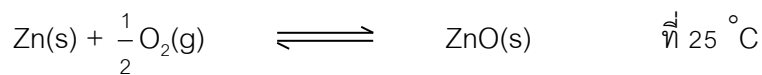
ตอบ LaCl₃ สูงกว่า เพราะมีเลขคู่ซับซ้อนมากกว่า

เช่นเดียวกับ ΔH° และ ΔG° ค่า ΔS° สามารถหาได้จากสมการ

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta S_{(\text{products})}^\circ - \sum \Delta S_{(\text{reactants})}^\circ \quad (5.8)$$

สมการ (5.8) ใช้หาค่า ΔS° ของสารดังตัวอย่างที่ 5.5 และ 5.6

ตัวอย่างที่ 5.5 จงคำนวณ ΔS° ของปฏิกิริยาโดยใช้ค่าเอนโทรปีมาตรฐาน (S°) ของปฏิกิริยา



วิธีทำ จากสมการ (5.8) และตารางในภาคผนวก ข

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= (S_{\text{ZnO(s)}}^\circ) - (S_{\text{Zn(s)}}^\circ + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ) \\ &= (43.64) - (41.63 + \frac{1}{2} (205.14)) \text{ J K}^{-1} \\ &= -100.56 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

ค่าเอนโทรปีของการเกิด ZnO มีค่า -100.56 J K^{-1}

ค่าเอนโทรปีเป็นลบ แสดงว่าความเป็นระเบียบของระบบเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีจำนวนสารลดลง

ตัวอย่างที่ 5.6 จงหา ΔS° ของปฏิกิริยา $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ที่ 25°C

วิธีทำ จากสมการ (5.8) และตารางในภาคผนวก ข

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}^\circ - 2S_{\text{NO}_2(\text{g})}^\circ \\ &= 304.29 - 2(240.06) \text{ J K}^{-1} \\ &= -175.83 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

ค่าเอนโทรปีของการเกิด N_2O_4 มีค่า -175.83 J K^{-1} ค่าเอนโทรปีเป็นลบ เนื่องจากเป็นการเปลี่ยนแปลงที่มีแนวโน้มทำให้ความเป็นระเบียบเพิ่มขึ้น คือ จากแก๊ส NO_2 เริ่มต้น 2 โมล ไปเป็น 1 โมล

5.6 พลังงานอิสระของกิบส์

ในระบบโดดเดี่ยว ทั้งมวลสารและพลังงานของระบบจะคงที่ (ไม่มีการถ่ายเททั้งมวลสารและพลังงานระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม) ทำให้ระบบนี้มีค่า $q = 0$ และจากกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์

$$\text{ในกระบวนการผันกลับได้} \quad \Delta S = 0$$

$$\text{ในกระบวนการผันกลับไม่ได้} \quad \Delta S > 0$$

ซึ่งเป็นการทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาของระบบโดดเดี่ยว ส่วนการทำนายทิศทางของกระบวนการเกิดได้เอง สามารถพิจารณาได้ ดังนี้

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

โดยที่ ΔS_{total} คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีรวม

ΔS_{sys} คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ

ΔS_{surr} คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม

และจากกฎข้อที่สองสำหรับกระบวนการเกิดได้เอง ($\Delta S > 0$)

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0 \quad (5.9)$$

พิจารณาระบบและสิ่งแวดล้อม ที่อุณหภูมิ และความดันคงที่ ในกระบวนการเกิดได้เอง จะต้องมีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม โดยความร้อนที่ถ่ายเทให้กับสิ่งแวดล้อม (q_{surr}) จะต้องมามีค่าเท่ากับความร้อนของระบบ (ΔH_{sys}) แต่มีเครื่องหมายตรงข้าม

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

เมื่อสิ่งแวดลอมดูดความร้อน ค่าเอนโทรปีจึงเป็น

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{surr}} &= \frac{q_{\text{surr}}}{T} \\ &= -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}\end{aligned}$$

แทนค่า ΔS_{surr} ลงในสมการ (5.9)

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

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

จัดรูปสมการใหม่ได้เป็น

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

$$\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} < 0 \quad (5.10)$$

สมการ (5.10) เป็นสมการที่ใช้ทำนายทิศทางของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองที่ อุณหภูมิ และความดันคงที่ และให้ชื่อใหม่ว่า พลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs' free energy, G)

โดยที่
$$G = H - TS$$

ตามรูปสมการ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเองได้ ค่า G ต้องน้อยกว่าศูนย์ ($G < 0$) ซึ่งมี 2 แนวโน้ม นั่นคือ

(1) ให้พลังงานลดลง (H ต่ำ); $G < 0$

(2) ให้เอนโทรปีเพิ่ม (S สูง); $G < 0$

ปฏิกิริยาคายความร้อนส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาเกิดตัวเอง แต่ถ้าค่า $G > 0$ กระบวนการเกิดขึ้นเองไม่ได้ แต่จะเกิดได้ในทิศทางกลับกัน ทั้ง H, T และ S เป็นฟังก์ชันสถานะ นั่นคือ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.11)$$

และสามารถสรุปได้ว่า

ถ้า $\Delta G < 0$ ที่ T และ P คงที่ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง

ถ้า $\Delta G > 0$ ที่ T และ P คงที่ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางกลับกัน

ถ้า $\Delta G = 0$ ที่ T และ P คงที่ ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล

ในการเปลี่ยนแปลงที่ปริมาตรและอุณหภูมิคงที่ ได้มีการกำหนดฟังก์ชันใหม่เรียกว่า พลังงานอิสระของเฮลมโฮลต์ส (Helmholtz' s free energy, A) โดยกำหนดให้

$$A = U - TS \quad (5.12)$$

โดยที่ A เป็นฟังก์ชันสภาวะ เนื่องจากทั้ง U, T และ S เป็นฟังก์ชันสภาวะ และ

$$(dA)_{T,V} \leq 0$$

และสามารถสรุปค่าของ ΔA ได้ดังนี้

ถ้า $\Delta A < 0$ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง หรือเป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้

ถ้า $\Delta A > 0$ ปฏิกิริยาผันกลับได้ หรือเป็นปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุล

ถ้า $\Delta A = 0$ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้ แต่จะเกิดขึ้นได้ในทิศทางกลับกัน

จากสมการ (5.11); $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

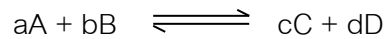
สามารถสรุปค่าของ ΔG , ΔH และ ΔS เพื่อทำนายทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ค่า ΔG , ΔH , ΔS และทิศทางของการเกิดปฏิกิริยา

ΔH	ΔS	ΔG	การเปลี่ยนแปลง
(-)	(+)	(-)	เกิดปฏิกิริยาขึ้นเอง
(+)	(-)	(+)	ไม่เกิดปฏิกิริยา
(-)	(-)	(-) ที่ T ต่ำ	เกิดปฏิกิริยาขึ้นเอง
		(+) ที่ T สูง	ไม่เกิดปฏิกิริยา
(+)	(+)	(+) ที่ T ต่ำ	ไม่เกิดปฏิกิริยา
		(-) ที่ T สูง	เกิดปฏิกิริยาขึ้นเอง

ที่มา (ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, 2541, หน้า 377)

ในการคำนวณหาค่า ΔG° จากสมการ ดังนี้



$$\Delta G^\circ = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ)$$

หรือ
$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum G_{(\text{products})}^\circ - \sum G_{(\text{reactants})}^\circ \quad (5.13)$$

หรือหาได้จากสมการ

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

สำหรับพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงเมื่อธาตุกลายเป็นสารประกอบที่ 25 °C ความดัน 1 atm (standard Gibb's free energy) ใช้สัญลักษณ์ ΔG_f° สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกัน โดยที่

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (5.14)$$

และ
$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactants}) \quad (5.15)$$

ค่าพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิดสารที่ 25 °C แสดงดังตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 ค่าพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิดสารที่ 25 °C

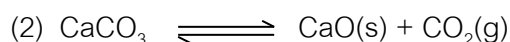
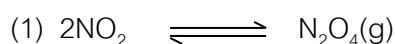
สาร	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	สาร	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
แก๊ส			
H	203.25	O	231.73
N	455.56	C	671.26
CO ₂	-394.36	NO	86.55
N ₂ O	104.20	NO ₂	51.31
N ₂ O ₄	98.89	NH ₃	-16.48
CO	-137.17	H ₂ O	-228.57
SO ₂	-300.19	SO ₃	-371.06
H ₂ S	-33.56	HF	-273.20
HCl	-95.30	Br ₂	3.11

ตารางที่ 5.5 (ต่อ)

สาร	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	สาร	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
แก๊ส			
HBr	-53.45	HI	1.70
CH ₄	-50.72	C ₂ H ₂	209.20
C ₂ H ₄	68.15	C ₂ H ₆	-32.82
C ₆ H ₆	129.72	HCN	124.70
ของเหลว			
H ₂ O	-237.13	H ₂ O ₂	-120.35
C ₆ H ₆	172.80	CH ₃ OH	-166.27
C ₂ H ₅ OH	-174.78	CCl ₄	-65.27
CS ₂	65.27	CHCl ₃	-73.66
ของแข็ง			
Na ₂ O	-375.46	NaOH	-379.49
NaCl	-384.14	Na ₂ SO ₄	149.49
Na ₂ CO ₃	-1044.44	KOH	-379.08
KCl	-409.14	KMnO ₄	-737.60
MgO	-569.43	CaCO ₃	-1128.79
Al ₂ O ₃	-1582.30	NH ₄ NO ₃	-183.87
HgO (red)	-58.54	HgO (yellow)	-58.40
CuO	-129.70	CuSO ₄	-661.80
AgCl	-109.79	AgNO ₃	-33.41
Fe ₂ O ₃	-742.20	Fe ₃ O ₄	-1054.4
CaO	-604.03	MnO ₂	-465.14

ที่มา (Barrow, 1988, pp. 825-829)

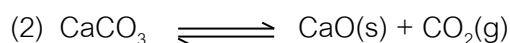
ตัวอย่างที่ 5.7 จงคำนวณ ΔG° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้โดยใช้ค่า ΔG_f°



วิธีทำ (1) $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการ } \Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= \sum \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactants}) \\ &= \Delta G_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{NO}_2) \\ &= 97.89 - 2(51.31) \text{ kJ} \\ &= -4.73 \text{ kJ} \end{aligned}$$

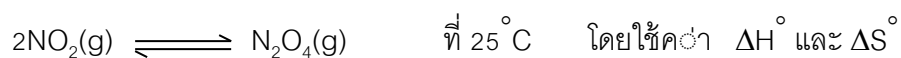
นั่นคือ ค่า ΔG° สำหรับปฏิกิริยานี้ มีค่า -4.73 kJ แสดงว่าปฏิกิริยาการเกิด $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ จากการรวมตัวของ $\text{NO}_2(\text{g})$ สามารถเกิดขึ้นได้



$$\begin{aligned} \text{จากสมการ } \Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= \sum \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactants}) \\ &= [\Delta G_f^\circ (\text{CaO}) + \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2)] - [\Delta G_f^\circ (\text{CaCO}_3)] \\ &= [(-604.03) + (-394.36)] - [-1128.80] \text{ kJ} \\ &= 130.41 \text{ kJ} \end{aligned}$$

นั่นคือ ค่า ΔG° สำหรับปฏิกิริยานี้มีค่า 130.41 kJ แสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของ CaCO_3 ไปเป็น CaO และ CO_2 ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่ 298 K ความดัน 1 atm

ตัวอย่างที่ 5.8 จงคำนวณ ΔG° ของปฏิกิริยา



วิธีทำ การหาค่า ΔG° สามารถหาได้ 2 วิธีคือ

$$(1) \Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactants}) \quad (\text{ดังตัวอย่างที่ 5.7 (1)})$$

$$(2) \Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

โจทย์กำหนดให้หาค่า ΔG° จากค่า ΔH° และ ΔS°

หาค่า ΔH° จากสมการ

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactants}) \\
 &= \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{NO}_2) \\
 &= 9.16 - 2(33.18) \text{ kJ} \\
 &= -57.2 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

และ ΔS° (จากตัวอย่างที่ 5.6) = -175.83 J K^{-1}

ดังนั้น $\Delta G^\circ = -57.2 \text{ kJ} - (298.15 \text{ K})(-175.83 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1})$

$$\begin{aligned}
 &= -57.2 + 52.42 \text{ kJ} \\
 &= -4.78 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

ซึ่งค่า ΔG° ที่คำนวณได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับในตัวอย่างที่ 5.7 (1)

5.7 ผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อพลังงานอิสระของกิบส์

พลังงานอิสระของกิบส์มีการเปลี่ยนแปลงกับปัจจัยหลัก 2 ชนิด คือ อุณหภูมิ และความดัน

5.7.1 ผลของอุณหภูมิ

จากสมการ

$$G = H - TS$$

และสมการ $H = U + PV$

ดังนั้น

$$G = (U + PV) - TS$$

หรือ

$$dG = (dU + PdV + VdP) - TdS - SdT \quad (ก)$$

จากกฎข้อที่ 1 (สมการ (3.8))

$$dU = Dq - PdV \quad (ข)$$

และจากกฎข้อที่ 2

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

ดังนั้น

$$dS = \frac{Dq}{T} \quad \text{หรือ} \quad Dq = TdS$$

แทนค่า Dq ลงในสมการ (ข)

$$dU = TdS - PdV$$

และแทนค่า dU ลงในสมการ (ก)

$$dG = (TdS - PdV + PdV + VdP) - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \quad (5.15)$$

ที่ความดันคงที่ ($dP = 0$) จะได้ว่า

$$dG = -SdT$$

ดังนั้น

$$\frac{dG}{dT} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

แทนค่า S ลงในสมการ;

$$G = H - TS$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

จัดรูปสมการใหม่

$$\frac{G-H}{T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S \quad (5.16)$$

สมการ (5.16) เรียกว่า สมการกิบส์-เฮมโฮลต์ส (Gibbs – Hemholtz equation) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานของกิบส์ กับอุณหภูมิ ที่ความดันคงที่

ผลของอุณหภูมิต่อค่า ΔH และ ΔS มีค่าค่อนข้างน้อยเช่น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นประมาณ 100°C ค่า ΔH เปลี่ยนแปลงไม่เกิน 1% ส่วน ΔS เปลี่ยนแปลงในช่วง 2-3% ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 5.6

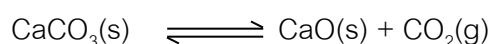
ตารางที่ 5.6 ค่า ΔH° และ ΔS° ที่อุณหภูมิ 298 และ 600 K ของบางปฏิกิริยา

ปฏิกิริยา	ΔH° (kJ)		ΔS° (J K ⁻¹)	
	ΔH_{298}°	ΔH_{600}°	ΔS_{298}°	ΔS_{600}°
1) $\text{NO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{(g)}$	-57.1	-59.1	-73.3	-77.9
2) $\text{SO}_3\text{(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$	+98.9	+97.5	+94.0	+93.4
3) $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO(g)}$	+178.3	+176	+160.5	+156.3

ที่มา (Segal , 1989, p. 648)

สำหรับผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่า ΔG พบว่า ΔG เปลี่ยนแปลงมากกับอุณหภูมิ ดังตัวอย่างที่ 5.9

ตัวอย่างที่ 5.9 จงคำนวณค่า ΔG° ที่อุณหภูมิ 298 และ 600 K สำหรับปฏิกิริยา



วิธีทำ ใช้ค่าจากตารางที่ 5.6

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \\ &= 178.3 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(160.5 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1}) \\ &= 130.47 \text{ kJ} \\ \Delta G_{600}^\circ &= \Delta H_{600}^\circ - T\Delta S_{600}^\circ \\ &= 176 \text{ kJ} - (600 \text{ K})(156.3 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1}) \\ &= 82.22 \text{ kJ} \end{aligned}$$

จากตัวอย่างที่ 5.9 พบว่าอุณหภูมิมิมีผลต่อ ΔG° มากกว่า ΔH° และ ΔS° ดังนั้น สำหรับปฏิกิริยา $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ สามารถสรุปค่า ΔG° , ΔH° และ ΔS° ที่อุณหภูมิ 298 และ 600 K ได้ดังตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 ความแตกต่างของค่า ΔG° ΔH° และ ΔS° ที่อุณหภูมิ 298 และ 600 K

ค่า	อุณหภูมิ		การเปลี่ยนแปลง(%)
	298 K	600 K	
ΔG° (kJ)	+130.45	+82.00	-37.10
ΔH° (kJ)	+178.30	+176.00	-1.28
ΔS° (J K ⁻¹)	+160.40	+156.30	-2.56

ที่มา (Segal , 1989, p. 648)

ข้อสังเกต

(1) หน่วยของ ΔS มีค่าเป็น JK⁻¹ ต้องเปลี่ยนเป็น kJ K⁻¹ เพื่อให้มีหน่วยเดียวกันกับหน่วยของ ΔG เพื่อให้ใช้คำนวณได้

(2) ค่า $T\Delta S$ มีค่าสูงมากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

5.7.2 ผลของความดัน

จากสมการ (5.15)

$$dG = VdP - SdT$$

ที่อุณหภูมิตั้งที่ ($dT = 0$) จะได้ว่า

$$dG = VdP$$

$$\frac{dG}{dP} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (5.17)$$

จากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

แทนค่า V ลงในสมการ (5.17);

$$\frac{nRT}{P} = \frac{dG}{dP}$$

$$dG = \frac{nRT}{P} dP$$

$$\int dG = nRT \int \frac{1}{P} dP$$

$$\Delta G = nRT \ln P_2/P_1 \quad (5.18)$$

ถ้าความดันเริ่มต้นของแก๊ส 1 โมล ($n = 1$) มีค่า 1 atm ($P_1 = 1$) จะเป็นการทดลองที่สภาวะมาตรฐาน พลังงานอิสระของกิบส์ จึงเป็นค่าที่สภาวะมาตรฐานเช่นกัน สมการ (5.18) จึงเขียนใหม่ได้ว่า

$$G - G^\circ = RT \ln P$$

$$G = G^\circ + RT \ln P \quad (5.19)$$

สมการ (5.19) แสดงถึงผลของความดันที่มีต่อพลังงานอิสระของกิบส์

ตัวอย่างที่ 5.10 แก๊สอุดมคติ 0.5 โมล ขยายตัวจนมีความดันเป็น 3.25 เท่า ของความดันเดิม จะมีค่าพลังงานอิสระของกิบส์เปลี่ยนไปเท่าไร กำหนดให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 25 °C

วิธีทำ จากสมการ (5.18)

$$\begin{aligned} \Delta G &= nRT \ln P_2/P_1 \\ &= (0.5 \text{ mol}) (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298.15 \text{ K}) \ln (3.25) \\ &= 1460.84 \text{ J} \end{aligned}$$

พลังงานอิสระของกิบส์เปลี่ยนไป 1.46 kJ เมื่อความดันเปลี่ยนไปเป็น 3.25 เท่าของความดันเดิม

5.8 พลังงานอิสระของกิบส์กับค่าคงที่สมดุล

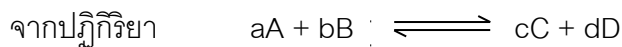
ในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีโดยทั่วไป เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ ค่าพลังงานอิสระสามารถคำนวณได้จากสมการ (5.11) โดยที่ ΔG° ที่คำนวณได้แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงที่สภาวะมาตรฐาน ในการเกิดสารละลาย ถ้าให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่า 1 โมลลที่สภาวะมาตรฐาน เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปความเข้มข้นของสารตั้งต้นย่อมลดลง ทำให้สภาวะในการทดลองไม่ใช่สภาวะมาตรฐานอีกต่อไป ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔG และ ΔG° หาได้จากสมการ

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (5.20)$$

เมื่อ R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

และ Q คือ อัตราส่วนของปฏิกิริยาซึ่งหาค่าได้ดังนี้คือ

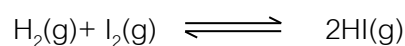


$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

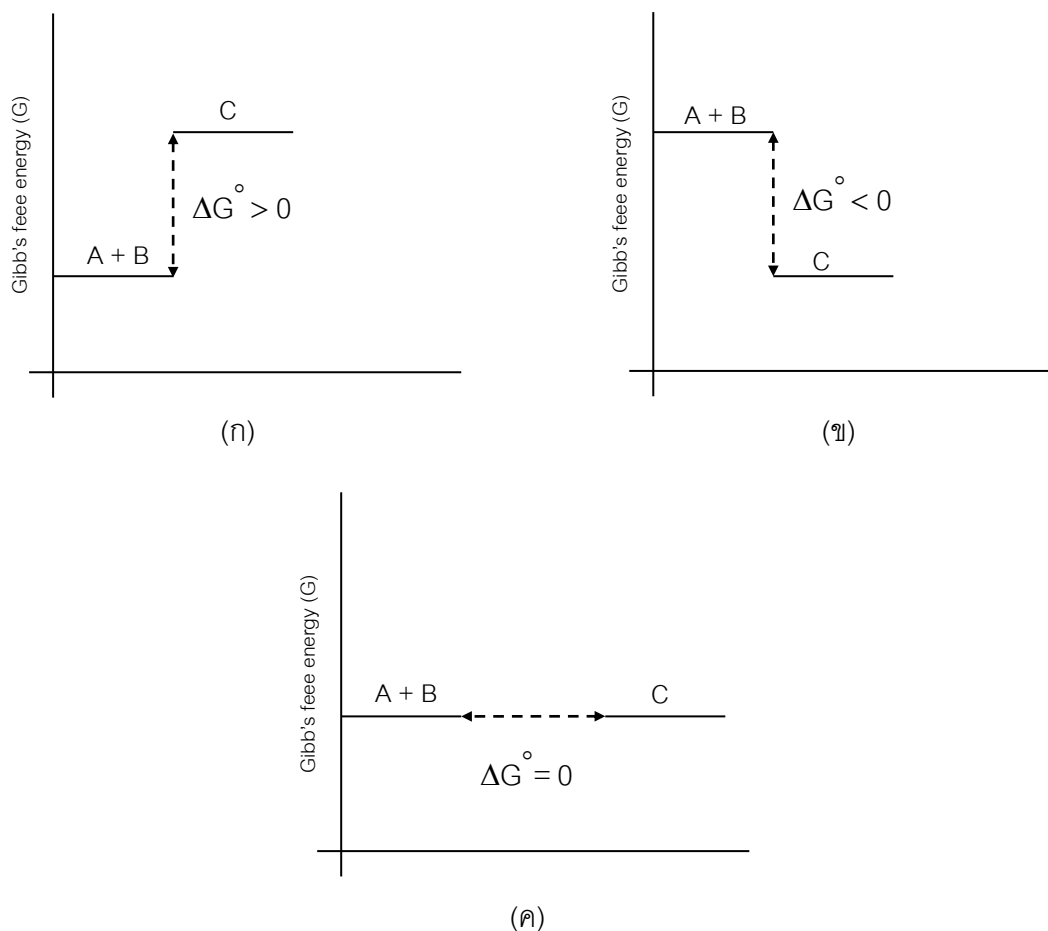
จากสมการ (5.20) พบว่าค่า ΔG มีค่าขึ้นอยู่กับเทอมของ ΔG° และ $RT \ln Q$ ค่า ΔG° มีค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ส่วน $RT \ln Q$ มีค่าไม่คงที่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารในปฏิกิริยาที่สมดุลค่า ΔG มีค่าเป็นศูนย์ และอัตราส่วนของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนจาก Q เป็น K สมการ (5.20) จึงเขียนใหม่ได้เป็น

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5.21)$$

เมื่อ K คือ ค่าคงที่สมดุล หาได้จากสมการการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีเช่น ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและไอโอดีนดังสมการ



$$\text{ค่าคงที่สมดุล; } K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \cong 1$$

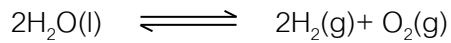


ภาพที่ 5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระของระบบกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา
 ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 158)

สมการ (5.21) เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทางเคมีกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ ดังนั้น ถ้าทราบเอนทัลปีของเอนทัลปีหนึ่งก็จะสามารถหาค่าของอีกเอนทัลปีหนึ่งได้ ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระของระบบที่เกิดปฏิกิริยากับการดำเนินไปของปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 5.6 ในภาพที่ 5.6 (ก) แสดงปฏิกิริยาที่มีค่า $\Delta G^\circ > 0$ ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง การดำเนินไปของปฏิกิริยาจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีสารตั้งต้นมากกว่า ภาพที่ 5.6 (ข) แสดงปฏิกิริยาที่มีค่า $\Delta G^\circ < 0$ เนื่องจากค่า G° ของสารตั้งต้นมากกว่า G° ของผลิตภัณฑ์ ค่า ΔG° ของปฏิกิริยาซึ่งได้จาก G_f° (products) - G_f° (reactants) จึงน้อยกว่าศูนย์ ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เอง การดำเนินไปของปฏิกิริยาจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ส่วนภาพที่ 5.6 (ค) แสดงปฏิกิริยาในสภาวะสมดุล มีค่า $\Delta G^\circ = 0$

การคำนวณตามสมการ (5.21) แสดงดังตัวอย่างที่ 5.11 และ 5.12

ตัวอย่างที่ 5.11 จงคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 298 K



วิธีทำ จากสมการ (5.14)

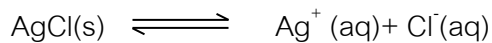
$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} &= \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{products}) - \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{reactants}) \\ &= [2\Delta G_f^{\circ} (\text{H}_2) + \Delta G_f^{\circ} (\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2)(0) + (1)(0)] - [(2)(-237.13)] \text{ kJ} \\ &= 474.26 \text{ kJ}\end{aligned}$$

และจากสมการ (5.21) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}474.26 \times 10^3 \text{ J} &= -(8.314 \text{ J/mol K}) (298 \text{ K}) \ln K \\ \ln K &= -191.42 \\ K &= e^{-191.42} = 7.37 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

นั่นคือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298 K มีค่า 7.37×10^{-84}

ตัวอย่างที่ 5.12 จงคำนวณค่า ΔG° ที่อุณหภูมิ 298 K ในปฏิกิริยาการละลายของ



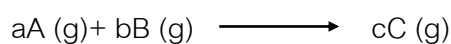
กำหนดให้ค่าคงที่สมดุลมีค่า 1.6×10^{-10}

วิธีทำ จากสมการ (5.21)

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -RT \ln K \\ &= -(8.314 \text{ J/mol K}) (298 \text{ K}) \ln 1.6 \times 10^{-10} \\ &= 55.8 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

นั่นคือ ค่า ΔG° ของปฏิกิริยานี้มีค่า $55.8 \times 10^3 \text{ J}$ หรือ 55.8 kJ ค่า ΔG° มีค่าเป็นบวกแสดงว่าปฏิกิริยาการละลายของซิลเวอร์คลอไรด์ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง

สำหรับปฏิกิริยาในสภาวะแก๊ส ตามสมการ



พลังงานอิสระของกิบส์มีค่าดังนี้

$$G_A = G_A^\circ + aRT \ln P_A = G_A^\circ + RT \ln P_A^a$$

$$G_B = G_B^\circ + bRT \ln P_B = G_B^\circ + RT \ln P_B^b$$

$$G_C = G_C^\circ + cRT \ln P_C = G_C^\circ + RT \ln P_C^c$$

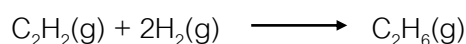
$$\Delta G = \sum \Delta G(\text{products}) - \sum \Delta G(\text{reactants})$$

$$= G_C - (G_A + G_B)$$

$$= G_C^\circ - (G_A^\circ + G_B^\circ) + RT \ln \left(\frac{P_C^c}{P_A^a P_B^b} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (5.22)$$

ตัวอย่างที่ 5.13 จงคำนวณค่า ΔG ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 30°C กำหนดให้ค่าความดันของแก๊สทั้งหมดมีค่า 75 atm



วิธีทำ จากสมการ (5.14)

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= \sum \Delta G_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactants}) \\ &= [\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)] - [\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + (2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2))] \\ &= (-32.82) - [209.20 + 2(0)] \text{ kJ} \\ &= -242.02 \text{ kJ} \end{aligned}$$

จากสมการ (5.22); $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^2} \right)$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -242.02 \times 10^3 \text{ J} + (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (303.15 \text{ K}) \ln \frac{75}{(75)(75)^2} \\ &= -263783.5 \text{ J} \end{aligned}$$

ค่า ΔG ของปฏิกิริยานี้มีค่า -263.8 kJ

สรุป

กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์กล่าวว่า ในกระบวนการที่เกิดขึ้นเอง (กระบวนการผันกลับไม่ได้) เอนโทรปีของจักรวาลจะเพิ่มขึ้น และค่า ΔS จะมีเครื่องหมายบวก

เอนโทรปี (S) คือ ความไม่เป็นระเบียบของระบบ ปฏิกริยาเกิดได้เองส่วนใหญ่จะเกิดในทิศทางที่มีความไม่เป็นระเบียบของระบบเพิ่มขึ้น โดยที่การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) มีค่าขึ้นกับปริมาณความร้อน (q_{rev}) และอุณหภูมิ ดังสมการ

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

การทำนายทิศทางที่เกิดปฏิกริยา สามารถทำนายได้โดยใช้ค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG°) จากสมการ

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

และ
$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reactants})$$

ถ้า $\Delta G^\circ > 0$ ปฏิกริยาเกิดได้เอง $\Delta G^\circ < 0$ เกิดขึ้นเองไม่ได้ หรือถ้า $\Delta G^\circ = 0$ ปฏิกริยาอยู่ในสภาวะสมดุล

ในการเปลี่ยนแปลงที่ปริมาตรและอุณหภูมิคงที่ ได้มีการกำหนดฟังก์ชันใหม่เรียกว่า พลังงานอิสระของเฮมโฮลด์ส (A) โดยกำหนดให้

$$A = U - TS$$

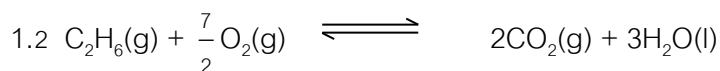
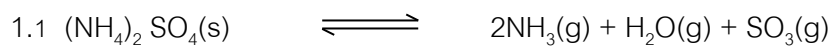
โดยสามารถสรุปค่าของ ΔA ได้คือ ถ้า $\Delta A < 0$ ปฏิกริยาเกิดขึ้นได้เอง $\Delta A > 0$ ปฏิกริยาผันกลับได้ และถ้า $\Delta A = 0$ ปฏิกริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้

กฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ กล่าวว่า เอนโทรปีของผลึกสัมบูรณ์ของธาตุและสารประกอบบริสุทธิ์มีค่าเป็น 0 ที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($S_0 = 0$) และค่า ΔS° หาได้จากสมการ

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta S_{\text{(products)}}^\circ - \sum \Delta S_{\text{(reactants)}}^\circ$$

คำถามท้ายบท

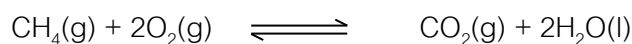
1. จงประมาณเครื่องหมายของ ΔS° สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



2. จงคำนวณหา ΔS° ของสารจากค่าความร้อนของการระเหย และจุดเดือดต่อไปนี้

สาร	T_b (K)	ΔH_{vap} (kJ mol ⁻¹)
C ₆ H ₆	353	30.8
CHCl ₃	334	29.4
H ₂ O	373	40.6
C ₂ H ₅ OH	351	38.5

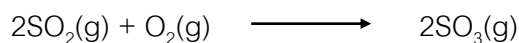
3. จงคำนวณหา ΔG° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25 °C



กำหนดให้

ค่า	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

4. จงหา ΔS° ของปฏิกิริยาที่ 25 °C



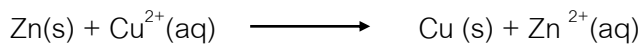
กำหนดให้ $S_{(\text{SO}_2(\text{g}))}^\circ = 93.3 \text{ cal/mol K}$

$S_{(\text{SO}_3(\text{g}))}^\circ = 61.3 \text{ cal/mol K}$

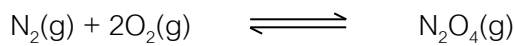
$S_{(\text{O}_2(\text{g}))}^\circ = 49.0 \text{ cal/mol K}$

5. แก๊สอุดมคติ 1 โมล ขยายตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 25 °C จากปริมาตร 1 dm³ เป็น 10 dm³ มีค่า ΔS° ของปฏิกิริยาและของสิ่งแวดล้อมเป็นเท่าไร

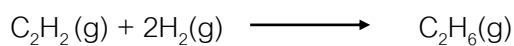
6. เมื่อเจือจางสารละลายซุโครส ความเข้มข้น 0.5 m ปริมาตร 200 cm³ ด้วยน้ำปริมาตร 800 cm³ ค่าเอนโทรปีของปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเท่าไร
7. ก๊าซไนโตรเจนที่มีแรงดัน 1 atm ปริมาตร 5 โมล ถูกแยกเป็น 2 ส่วน โดยบรรจุแก๊ส ออกซิเจนจำนวน 1 โมล ความดัน 1 atm ไว้ด้านหนึ่ง ส่วนอีกด้านหนึ่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนจำนวน 1 โมล ความดัน 1 atm จงหาค่าเอนโทรปีของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปเมื่อตั้งแผ่นกั้นออก
8. จงคำนวณ ΔG° ของปฏิกิริยา



9. จงคำนวณหา ΔG_f° ($\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}$) ของปฏิกิริยา



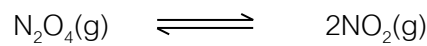
10. จงคำนวณค่า ΔS° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25 °C



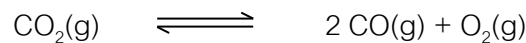
10.1 โดยใช้ค่า ΔG_f°

10.2 โดยใช้ค่า ΔH_f° และ ΔS_f°

11. ที่อุณหภูมิ 35 °C ความดัน 1 atm, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ สลายตัวไปเป็น $\text{NO}_2(\text{g})$ 27.2% จงหาค่า ΔG° ที่ 35 °C สำหรับปฏิกิริยานี้

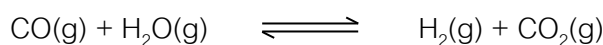


12. จากปฏิกิริยา



กำหนดให้ที่สภาวะสมดุลความดันของแก๊ส CO_2 , CO และ O_2 มีค่าเท่ากับ 0.6, 0.4 และ 0.2 atm ตามลำดับ ที่ 3000 K จงหาค่า ΔG°

13. จากปฏิกิริยา

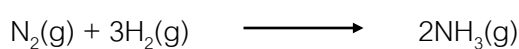


มีค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา เท่ากับ 1.00×10^{-5} ที่ 25 °C

13.1 จงหาค่า ΔG° ของปฏิกิริยา

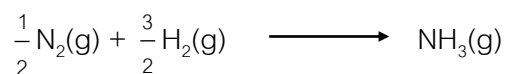
13.2 กำหนดให้ ΔS° ของปฏิกิริยามีค่า $-41.8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ จงหา ΔH°

14. จงหาค่า ΔS° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25 °C



15. จงหาค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลง เมื่อผสมแก๊สฮีเลียม และแก๊สออกซิเจนอย่างละ 10 กรัม ที่อุณหภูมิ 120 °C และความดัน 1 atm

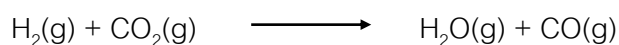
16. จากปฏิกิริยา



16.1 จงคำนวณหา ΔG_f° (NH_3)

16.2 จงคำนวณหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา (K)

17. จากปฏิกิริยา



มีค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา (K) เท่ากับ 1.35 จงหาค่า ΔG°

18. กำหนดให้ค่า ΔH และ ΔS ของปฏิกิริยามีค่า $-85.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ และ $-170.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ตามลำดับ จงคำนวณหา ΔG ของปฏิกิริยา เมื่อ

18.1 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300 K

18.2 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600 K

18.3 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 1000 K

18.4 ต้องทำการทดลองที่อุณหภูมิเท่าใดจึงจะทำให้ค่า ΔG มีค่าเป็นศูนย์

บทที่ 6

สารละลาย

สารละลาย (solutions) คือของผสมเอกพันธ์ (homogeneous mixture) ขององค์ประกอบตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป องค์ประกอบที่มีปริมาณมากเรียกว่า ตัวทำละลาย (solvent) ส่วนองค์ประกอบที่มีปริมาณน้อยเรียกว่า ตัวถูกละลาย (solute)

สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เรียกว่า สารละลายเอเควียส (aqueous solution) ถ้าในสารละลายมีปริมาณของตัวถูกละลายมากเรียกว่า สารละลายเข้มข้น (concentrated solution) ส่วนสารละลายที่มีปริมาณของตัวถูกละลายน้อยเรียกว่า สารละลายเจือจาง (diluted solution)

6.1 ชนิดของสารละลาย

สารละลายอาจเป็นแก๊ส ของแข็ง หรือของเหลวก็ได้ ถ้าประกอบด้วยสารสองชนิดเรียกว่าสารละลายทวิภาค (binary solution) และถ้ามีสาร 3 ชนิดเรียกว่า สารละลายไตรภาค (ternary solution) ชนิดของสารละลายทวิภาค แบ่งได้ดังตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 ชนิดของสารละลายทวิภาค

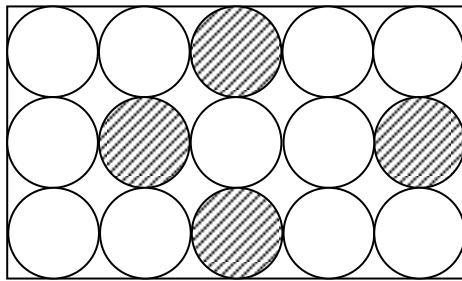
องค์ประกอบที่ 1	องค์ประกอบที่ 2	สถานะสุดท้าย	ตัวอย่าง
แก๊ส	แก๊ส	แก๊ส	อากาศ
แก๊ส	ของเหลว	ของเหลว	โซดา (CO ₂ ในน้ำ)
แก๊ส	ของแข็ง	ของแข็ง	H ₂ ใน Pd
ของเหลว	ของเหลว	ของเหลว	เอทานอลในน้ำ
ของแข็ง	ของเหลว	ของเหลว	NaCl ในน้ำ
ของแข็ง	ของแข็ง	ของแข็ง	ทองเหลือง (Cu ใน Zn)

ที่มา (Chang, 2002, p. 468)

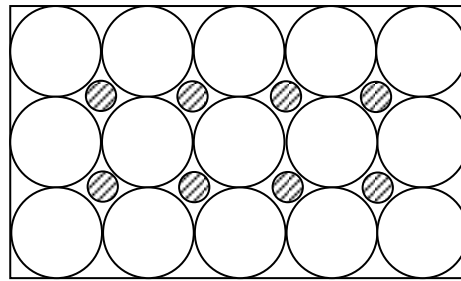
สารละลายในสภาพของแข็ง แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

(1) สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (substitutional solid solution) เกิดจากการแทนที่ของอะตอม โมเลกุล หรือไอออนของสารหนึ่งด้วยอีกสารหนึ่ง ในตำแหน่งของแลตทิซในผลึก เช่น ทองเหลือง เป็นสารละลายของแข็ง ซึ่งเกิดจากการแทนที่ทองแดงด้วยสังกะสี ดังภาพที่ 6.1 (ก)

(2) สารละลายของแข็งแบบแทรกตัว (interstitial solid solution) เป็นการแทรกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่เป็นช่องว่างในผลึก (interstitial site) ของอะตอม หรือโมเลกุลอื่น ดังภาพที่ 6.1 (ข)



(ก)

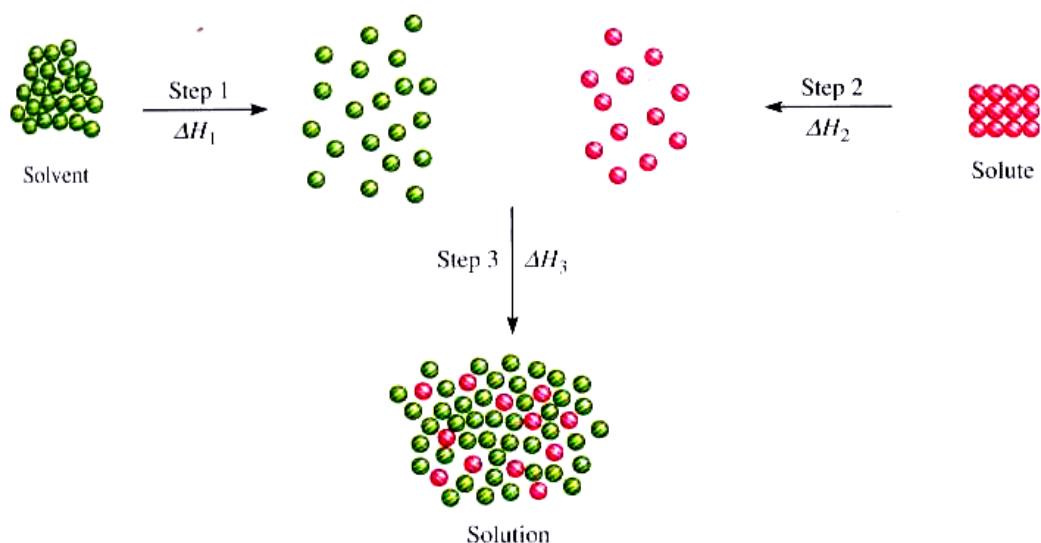


(ข)

ภาพที่ 6.1 การแทนที่ของอะตอมประเภท (ก) สารละลายของแข็งแบบแทนที่ และ (ข) สารละลายของแข็งแบบแทรกตัว

6.2 กระบวนการเกิดสารละลาย

ในกระบวนการเกิดสารละลาย มีพลังงาน หรือเอนทัลปี ที่เข้ามาเกี่ยวข้อง 2 ชนิด คือ พลังงานที่ใช้แยกโมเลกุลของสาร ทั้งตัวถูกละลายและตัวทำละลายให้แยกออกจากกัน อีกส่วนหนึ่งคือ พลังงานที่ให้ออกมาเมื่อโมเลกุลทั้งสองชนิดรวมกันเป็นสารละลาย ภาพที่ 6.2 แสดงการเกิดสารละลายและพลังงานที่เกี่ยวข้อง



ภาพที่ 6.2 การเกิดสารละลาย

ค่า ΔH_1 คือ พลังงานที่ใช้แยกโมเลกุลของตัวทำละลาย

ค่า ΔH_2 คือ พลังงานที่ใช้แยกโมเลกุลของตัวถูกละลาย

ค่า ΔH_3 คือ พลังงานที่คายออกมาเมื่อโมเลกุลทั้งสองเกิดเป็นสารละลาย

ที่มา (Chang, 2002, p. 469)

ค่าความร้อนของการเกิดสารละลาย (ΔH_{soln}) เป็นผลรวมของค่าความร้อนทั้งสามขั้นตอน
นั่นคือ

$$\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

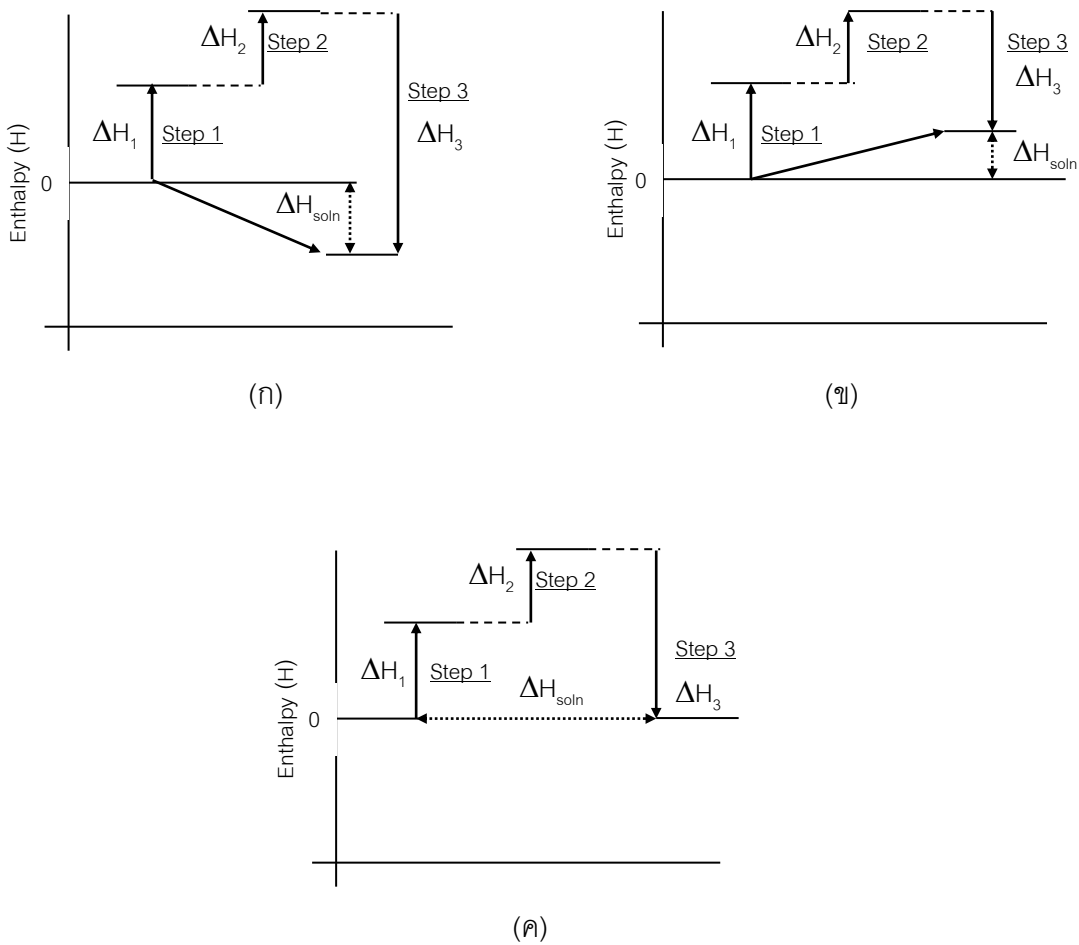
ถ้า ΔH_{soln} มีเครื่องหมายลบ (-) แสดงว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

$$(\Delta H_3 > \Delta H_1 + \Delta H_2)$$

ถ้า ΔH_{soln} มีเครื่องหมายบวก (+) แสดงว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

$$(\Delta H_3 < \Delta H_1 + \Delta H_2)$$

ค่าความร้อนของปฏิกิริยาดูดและคายความร้อน สามารถเขียนเป็นแผนภาพได้ดังนี้



ภาพที่ 6.3 แผนภาพแสดงค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา

- (ก) ปฏิกิริยาคายความร้อน; $\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 < 0$
 (ข) ปฏิกิริยาดูดความร้อน; $\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 > 0$
 (ค) ปฏิกิริยาของสารละลายอุดมคติ; $\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$

ที่มา (Zumdahl, 1995, p. 797)

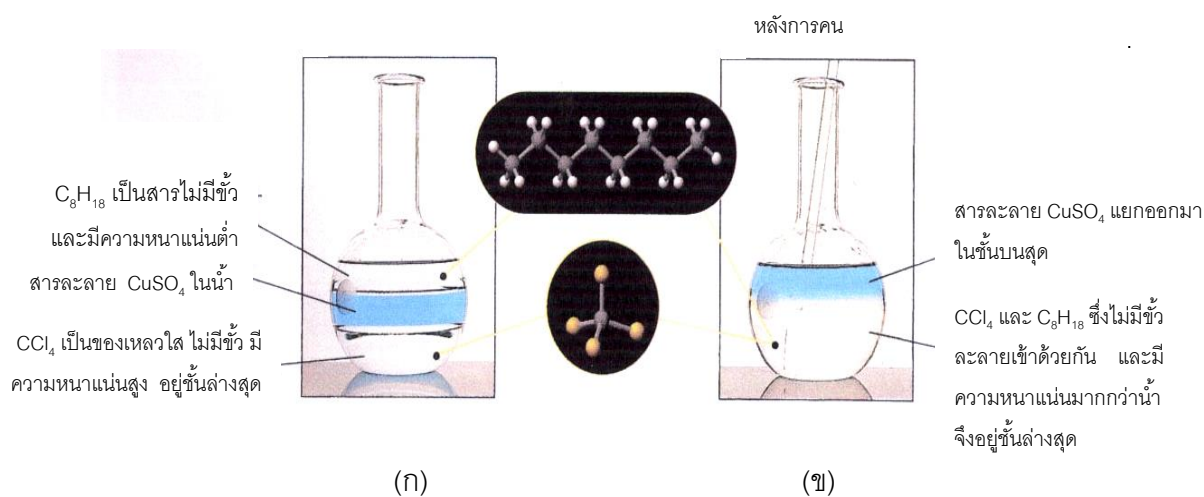
ค่าความร้อนหรือเอนทัลปีของการเกิดสารละลาย (ΔH_{soln}) จะมีค่าเป็นบวก (+) หรือลบ (-) ขึ้นกับแรงระหว่างโมเลกุลนั้น ๆ เช่น ถ้าแรงระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (intermolecular force) มีค่ามากกว่าแรงระหว่างโมเลกุลภายใน ของตัวถูกละลายหรือตัวทำละลายเอง (intramolecular force) ค่า $\Delta H_{\text{soln}} < 0$ และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ในทางตรงข้ามถ้าแรงระหว่างโมเลกุลทั้งสองน้อยกว่าแรงภายในโมเลกุล ค่า $\Delta H_{\text{soln}} > 0$ และเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ในกรณีของปฏิกิริยาดูดความร้อน แรงภายในของโมเลกุลมีค่ามากกว่าแรงระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย แต่ยังสามารถละลายได้ เนื่องมาจากการเกิดสารละลายมีปัจจัยที่เกี่ยวข้อง 2 ปัจจัยคือพลังงาน (ดูดหรือคายพลังงาน) และความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุล โดยความไม่เป็นระเบียบของสารละลายจะมากกว่าสารบริสุทธิ์เสมอ จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้สารละลายสามารถเกิดขึ้นได้ ถึงแม้จะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนก็ตาม

6.2.1 สารละลายของเหลวในของเหลว

การละลายของของเหลวในของเหลวใช้หลัก "Like dissolves Like" โดยของเหลวไม่มีขั้วสามารถละลายในของเหลวไม่มีขั้ว เนื่องจากแรงระหว่างโมเลกุลของของเหลวทั้งสองชนิด มีค่าใกล้เคียงหรือมากกว่าแรงภายในโมเลกุลของของเหลวชนิดนั้น ตัวอย่างเช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) ละลายในเบนซีน (C_6H_6), โบรมีน (Br_2) ละลายในเบนซีน, กำมะถันเหลว (S_8) ละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) และเบนซีน ละลายในโทลูอีน (C_7H_8) เป็นต้น

ส่วนของเหลวที่มีขั้วสามารถละลายในของเหลวที่มีขั้ว เช่น น้ำ (H_2O) ละลายได้ในเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เนื่องจากแรงภายในและระหว่างโมเลกุลของทั้งสองเป็นแรงจากพันธะไฮโดรเจน



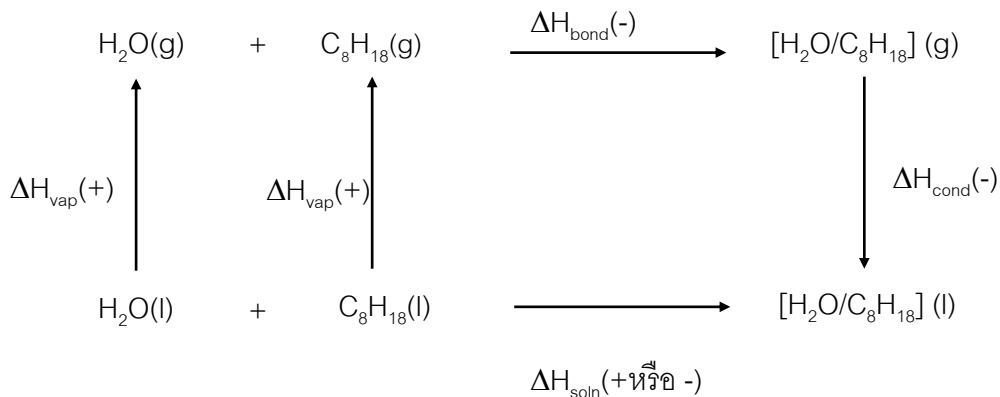
ภาพที่ 6.4 การละลายของของเหลวต่างชนิดกัน

ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 564)

ภาพที่ 6.4 แสดงการละลายของของเหลวต่างชนิดกัน ภาพที่ 6.4 (ก) แสดงภาพขณะบรรจุของเหลว 3 ชนิดคือคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) ซึ่งเป็นของเหลวใส ไม่มีขั้ว

อยู่ชั้นล่างสุด ชั้นกลางคือสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต (CuSO_4) เป็นสารละลายมีขี้ ส่วนชั้นบนสุดเป็นออกเทน (C_8H_{18}) ซึ่งไม่มีขี้และมีความหนาแน่นต่ำที่สุด

หลังจากคนสารละลายในขวดดังกล่าว ของเหลวไม่มีขี้ทั้งสองชนิด (CCl_4 และ C_8H_{18}) ละลายเข้าด้วยกัน ส่วนสารละลาย CuSO_4 แยกชั้นออกมาและอยู่ชั้นบนสุด ในขณะที่ C_8H_{18} สามารถละลายได้ใน CCl_4 แต่ไม่สามารถละลายได้ในสารละลาย CuSO_4 (ซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำละลาย) สามารถอธิบายได้โดยใช้ค่าความร้อนของการละลาย (ΔH_{soln}) ดังภาพที่ 6.5



ภาพที่ 6.5 แผนภาพแสดงค่าความร้อนของปฏิกิริยาระหว่างออกเทน (C_8H_{18}) และน้ำ (H_2O)

เมื่อ ΔH_{vap} คือค่าความร้อนของการกลายเป็นไอ (enthalpy of vaporization)

ΔH_{bond} คือค่าความร้อนของการสร้างพันธะ (enthalpy change on forming intermolecular bonds)

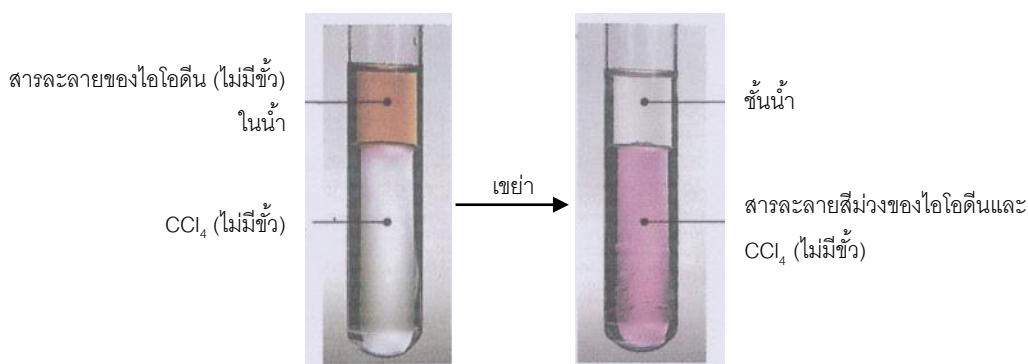
ΔH_{soln} คือค่าความร้อนของการละลาย (enthalpy of solution)

ΔH_{cond} คือค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลว (enthalpy change on condensing to a liquid)

ที่มา (Kotz & Purcell, 1991, p. 564)

ค่าความร้อนของการละลาย (ΔH_{soln}) เป็นความร้อนทั้งหมดที่เกิดขึ้นในกระบวนการเกิดสารละลาย จากกฎของเฮสส์ ค่า ΔH_{soln} ได้จากผลรวมของค่าความร้อนของการกลายเป็นไอ (ΔH_{vap}) ทั้งของน้ำและออกเทน ค่าความร้อนที่ใช้ในการสร้างพันธะ (ΔH_{bond}) และค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลว (ΔH_{cond}) ซึ่งพบว่าค่า ΔH_{vap} ทั้งของน้ำและออกเทน มีค่าสูงมาก ทำให้ ΔH_{soln} มีค่าเป็นบวกด้วย (เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน) นั่นคือปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ ดังนั้นน้ำและออกเทนจึงไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันได้

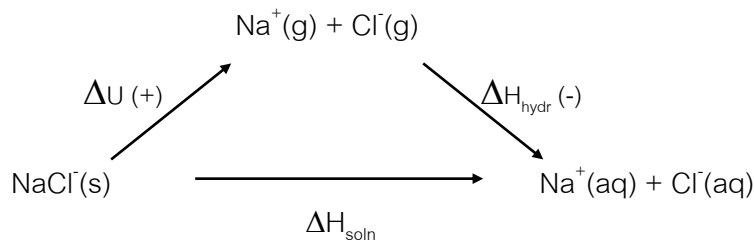
ภาพที่ 6.6 แสดงการละลายของไอโอดีนในน้ำและคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) โดยในชั้นแรกไอโอดีน (จำนวนเล็กน้อย) ถูกเติมลงในหลอดทดลองซึ่งมีชั้นของ CCl_4 อยู่ด้านล่าง และน้ำอยู่ด้านบน ไอโอดีนละลายในน้ำได้เล็กน้อยเกิดเป็นสารละลายสีน้ำตาลด้านบน ส่วน CCl_4 แยกชั้นอยู่ด้านล่างของหลอดทดลอง เนื่องจากมีความหนาแน่นสูงกว่า (ภาพที่ 6.6 ด้านซ้าย) เมื่อเขย่าหลอดทดลอง ไอโอดีนซึ่งเป็นสารประเภทไม่มีขั้วจึงละลายใน CCl_4 มากกว่าในน้ำทำให้เกิดเป็นสารละลายสีม่วงของไอโอดีนและ CCl_4 แยกชั้นกันกับน้ำ ที่อยู่ด้านบนของหลอดทดลอง ดังภาพที่ 6.6 ด้านขวามือ



ภาพที่ 6.6 การละลายของไอโอดีนในน้ำและคาร์บอนเตตระคลอไรด์
ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 565)

6.2.2 สารละลายของแข็งในของเหลว

6.2.2.1 สารละลายของสารประกอบไอออน สารประกอบไอออน (ionic compounds) มีความสามารถละลายในน้ำได้ไม่เท่ากัน ตัวอย่างเช่น น้ำ 100 กรัม สามารถละลายแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ได้ 74.5 กรัม ที่ 20°C ในขณะที่สามารถละลายแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ได้เพียง 0.0014 กรัมเท่านั้น สารประกอบไอออนโดยทั่วไปสามารถละลายน้ำได้เนื่องจากแรงไอออนไดโพล (ion-dipole) มีค่าสูง เป็นผลให้พลังงานไฮเดรชันมีค่าสูงด้วย ภาพที่ 6.7 เป็นแผนภาพแสดงค่าความร้อนของการละลายของเกลือ (NaCl) 1 โมลในน้ำ



ภาพที่ 6.7 การละลายของเกลือ (NaCl) ในน้ำ เมื่อ

ΔU คือพลังงานโครงร่างผลึก (lattice energy)

ΔH_{hydr} คือพลังงานไฮเดรชัน (hydration energy)

ΔH_{soln} คือค่าความร้อนของการเกิดสารละลาย

ที่มา (Kotz & Purcell, 1991, p. 566)

จากแผนภาพ พบว่าค่าความร้อนของการเกิดสารละลายสามารถหาได้จากผลรวมของพลังงานโครงร่างผลึกและพลังงานไฮเดรชัน นั่นคือ

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{soln}} &= \Delta U + \Delta H_{\text{hydr}} \\ &= (766 \text{ kJ/mol}) + (-760 \text{ kJ/mol}) \\ &= 6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

สำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อน (ΔH_{hydr} มีค่า (+)) เมื่อ $\Delta U > \Delta H_{\text{hydr}}$
และปฏิกิริยาคายความร้อน (ΔH_{hydr} มีค่า (-)) เมื่อ $\Delta U < \Delta H_{\text{hydr}}$

จากการคำนวณทำให้ทราบว่ากระบวนการเกิดสารละลาย NaCl เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ตารางที่ 6.2 แสดงค่าการละลายของสารประกอบไอออนบางชนิด จากตารางพบว่าค่าการละลายของสารประกอบไอออนมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนของการเกิดสารละลาย (ΔH_{soln}) นั่นคือถ้าการละลายในน้ำของสารประกอบไอออนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (มีค่าความร้อนของการเกิดสารละลายเป็นลบ) ค่าการละลายจะยังมีค่าสูง

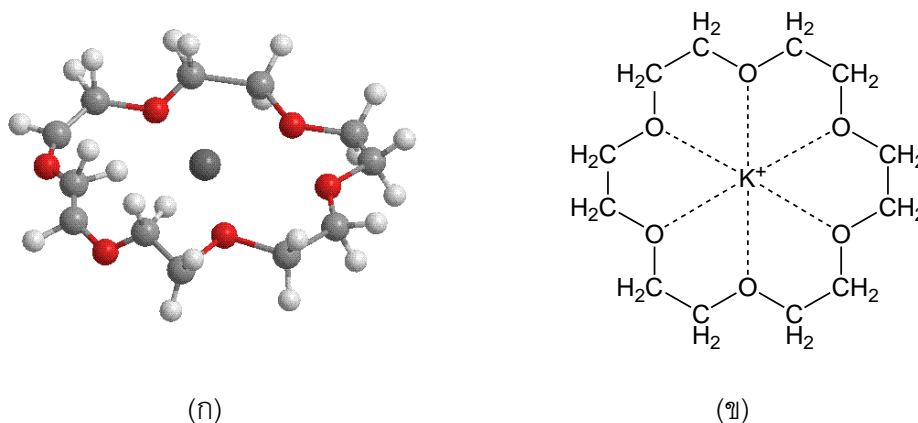
AgCl เป็นตัวอย่างของสารประกอบไอออนที่ไม่ละลายในน้ำ ΔH_{soln} ของ AgCl จึงมีค่าเป็นบวกและค่อนข้างสูง สารประกอบไอออนที่ละลายได้ดีในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ, $\text{NH}_3(\text{liq})$ และ $\text{HF}(\text{liq})$ โดยที่แรงระหว่างโมเลกุลทั้งสองเป็นแรงไอออน-ไดโพล ส่วนในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว สารประกอบไอออนละลายได้น้อยมาก เพราะมีแรงแตกต่างกันมาก

ตารางที่ 6.2 ค่าการละลายของสารประกอบไอออนบางชนิด

สารประกอบ	ΔU (kJ/mol)	ΔH_{hydr} (kJ/mol)	ΔH_{soln} (kJ/mol)	ค่าการละลายใน H_2O (g/100 mL)
NaCl	766	-760	+6	35.7 (0°C)
LiF	1032	-1005	+27	0.3 (18°C)
KF	813	-819	-6	92.3 (18°C)
RbF	776	-792	-16	130.6 (18°C)
SrCl_2	2110	-2161	-51	53.8 (20°C)
AgCl	916	-851	+65	8.9×10^{-5} (10°C)

ที่มา (Kotz & Purcell, 1991, p. 566)

การละลายของสารประกอบไอออนเช่น ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว สามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้ โดยใช้สารประกอบที่เรียกว่าคราวน์อีเทอร์ (crown ether) ดังภาพที่ 6.8 (ก) ซึ่งเป็นโครงสร้างของ คาร์บอนและออกซิเจนเกาะกันเป็นวง เช่น 18-คราวน์-6 โดยที่ 18 คือจำนวนอะตอมทั้งหมดภายในวงแหวน (ซึ่งเป็นจำนวนอะตอมรวมทั้งของ C และ O) ส่วนตัวเลข 6 คือจำนวนอะตอมของออกซิเจนในวงแหวน



ภาพที่ 6.8 (ก) โครงร่างสามมิติของ 18-คราวน์-6

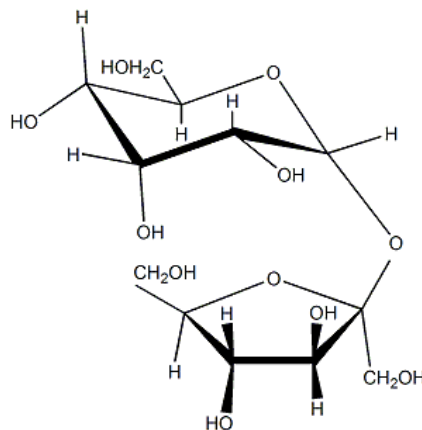
(ข) การเกิดพันธะระหว่าง K^+ กับอะตอมออกซิเจนทั้ง 6 ของ 18-คราวน์-6

คำว่าคราวน์ มาจากลักษณะโครงสร้างที่มีรูปร่างเหมือนมงกุฎ (crown) ตัวอย่างเช่น KMnO_4 ไม่ละลายใน C_6H_6 แต่เมื่อเติม 18-crown-6 ลงไปเล็กน้อยจะสังเกตเห็น

สีม่วงซึ่งแสดงว่า KMnO_4 ละลายใน C_6H_6 ได้ โดยการเกิดพันธะระหว่าง K^+ กับอะตอมทั้ง 6 ของออกซิเจน (ภาพที่ 6.8 (ข)) นอกจากนี้ยังมีการใช้ควอรานีเทอร์ตัวอื่น ๆ อีกเช่น 12-ควอรานี-4 และ 15-ควอรานี-5 เป็นต้น

6.2.2.2 สารละลายของสารประกอบโมเลกุล สารประกอบโมเลกุล (molecular compounds) มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในผลึกที่ไม่แข็งแรงมากนัก เช่น แรงของพันธะขั้วคู่ (dipole-dipole) หรือพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ไอโอดีน (I_2) เป็นผลึกไม่มีขั้ว จึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น CCl_4 ดังภาพที่ 6.6 เนื่องจากแรงระหว่างโมเลกุลทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ค่าความร้อนของการละลาย (ΔH_{soln}) มีค่าใกล้ศูนย์ ตัวอย่างอื่น ๆ เช่น แนพธาดีน ละลายใน C_6H_6 หรือ I_2 ใน C_6H_6 เป็นต้น

สำหรับน้ำตาลซูโครส ซึ่งเป็นสารประกอบโมเลกุล แต่สามารถละลายในน้ำได้ เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลเช่นเดียวกับกับโมเลกุลของน้ำ ภาพที่ 6.9 แสดงสูตรโครงสร้างของน้ำตาลซูโครส



ภาพที่ 6.9 สูตรโครงสร้างของน้ำตาลซูโครส

6.2.2.3 โลหะ โลหะไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ (ทั้งที่มีขั้วและไม่มีขั้ว) แต่โลหะบางชนิดทำปฏิกิริยาเคมีกับตัวทำละลายเช่น โลหะอัลคาไลด์ และอัลคาไลด์เอิร์ทบางธาตุ ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วให้เกิดไฮโดรเจน ส่วนโลหะอัลคาไลด์เมื่อละลายในแอมโมเนียเหลว ($\text{NH}_3(\text{liq})$) ทำให้เกิดสารละลายสีน้ำเงิน

6.3 หน่วยของความเข้มข้น

ปริมาณของสารละลายศึกษาในรูปของความเข้มข้น ซึ่งเป็นปริมาณของตัวถูกละลายในสารละลาย ในทางเคมีมีการใช้หน่วยของความเข้มข้นหลายชนิด ดังนี้

6.3.1 มวลเปอร์เซ็นต์

มวลเปอร์เซ็นต์ (percent by mass, percent by weight หรือ weight percent) เป็นการหาอัตราส่วนของมวลตัวถูกละลายต่อมวลของสารละลายทั้งหมด แล้วทำให้อยู่ในรูปร้อยละ

$$\begin{aligned} \text{มวลเปอร์เซ็นต์} &= \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย}}{\text{มวลของตัวถูกละลาย} + \text{มวลของตัวทำละลาย}} \times 100 \% \\ \text{มวลเปอร์เซ็นต์} &= \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย}}{\text{มวลของสารละลาย}} \times 100 \% \end{aligned} \quad (6.1)$$

6.3.2 เศษส่วนจำนวนโมล

เศษส่วนจำนวนโมล (mole fraction, X) เป็นการหาองค์ประกอบของสารชนิดหนึ่ง ๆ ในสารละลาย เช่นการหาเศษส่วนจำนวนโมลขององค์ประกอบ A (X_A) ได้จากสมการ (6.2)

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} \quad (6.2)$$

โดยที่ n_A คือ จำนวนโมลของสาร A
 n_B คือ จำนวนโมลของสาร B

6.3.3 โมลาริตี

โมลาริตี (molarity, M) เป็นอัตราส่วนของจำนวนโมลของตัวถูกละลายต่อปริมาตรทั้งหมดของสารละลาย

$$M = \frac{n}{V} \quad (6.3)$$

เมื่อ M คือความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์
 n คือจำนวนโมลของตัวถูกละลาย (mol)
 V คือปริมาตรของสารละลาย (dm^3)

6.3.4 โมแลลลิตี

โมแลลลิตี (molality, m) เป็นอัตราส่วนของจำนวนโมลของตัวถูกละลายต่อน้ำหนักตัวทำละลาย 1 kg

$$m = \frac{n}{\text{น้ำหนักตัวทำละลาย (kg)}} \quad (6.4)$$

เมื่อ m คือความเข้มข้นหน่วยโมแลล
 n คือจำนวนโมลของตัวถูกละลาย

การคำนวณหน่วยความเข้มข้น แสดงดังตัวอย่างที่ 6.1-6.3

ตัวอย่างที่ 6.1 โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) น้ำหนัก 5.324 g ละลายในน้ำ 100.00 g จงคำนวณหามวลเปอร์เซ็นต์ของ KCl ในน้ำ

วิธีทำ จากสมการ (6.1)

$$\begin{aligned} \text{มวลเปอร์เซ็นต์} &= \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย}}{\text{มวลของสารละลาย}} \times 100 \% \\ &= \frac{5.324 \text{ g}}{(5.324 \text{ g} + 100.00 \text{ g})} \times 100 \% \\ &= 5.05 \% \end{aligned}$$

นั่นคือมวลเปอร์เซ็นต์ของ KCl ในสารละลายนี้มีค่า 5.05%

ตัวอย่างที่ 6.2 นักเคมีคนหนึ่งเตรียมสารละลายโดยการเติมเอทานอลบริสุทธิ์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) หนัก 200.4 g ลงในน้ำกลั่น 143.9 g จงคำนวณหาเศษส่วนจำนวนโมลขององค์ประกอบทั้งสอง กำหนดให้มวลโมเลกุลของเอทานอลและน้ำกลั่น เป็น 46.62 g/mol และ 18.02 g/mol ตามลำดับ

วิธีทำ คำนวณหาเศษส่วนจำนวนโมลของเอทานอลและน้ำกลั่นโดยใช้สมการ (6.2)

$$\begin{aligned} \text{สำหรับเอทานอล; } X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{200.4 \text{ g}}{46.62 \text{ g/mol}} = 4.299 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{143.9 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 7.986 \text{ mol} \\ X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{4.299 \text{ mol}}{(4.299 \text{ mol} + 7.986 \text{ mol})} = 0.35 \\ \text{สำหรับน้ำกลั่น; } X_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{7.986 \text{ mol}}{(4.299 \text{ mol} + 7.986 \text{ mol})} = 0.65 \end{aligned}$$

ข้อสังเกต: ผลรวมของเศษส่วนจำนวนโมลของทั้งสององค์ประกอบ มีค่าเป็น 1 นั่นคือ
 เศษส่วนจำนวนโมลของเอทานอล + เศษส่วนจำนวนโมลของน้ำกลั่น = 1
 หรือ $0.35 + 0.65 = 1$

ตัวอย่างที่ 6.3 จงคำนวณความเข้มข้นในหน่วยโมแลลของกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หนัก 24.2 g ในน้ำกลั่น 198 g กำหนดให้มวลโมเลกุลของ H_2SO_4 มีค่า 98.08 g/mol

วิธีทำ จากสมการ (6.4)

$$\begin{aligned} m &= \frac{n}{\text{น้ำหนักตัวทำละลาย (kg)}} \\ \text{จำนวนโมลของ } \text{H}_2\text{SO}_4 &= \frac{24.2 \text{ g}}{98.08 \text{ g/mol}} = 0.25 \text{ mol} \\ \text{ดังนั้น} \quad m &= \frac{0.25 \text{ mol}}{198 \text{ g} \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right)} \\ &= 1.26 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg } \text{H}_2\text{O} \\ &= 1.26 \text{ m} \end{aligned}$$

นั่นคือกรดซัลฟิวริกมีความเข้มข้น 1.26 โมแลล

6.3.5 การเปรียบเทียบหน่วยความเข้มข้น

การเลือกใช้หน่วยของความเข้มข้นขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการวัด เช่น เศษส่วนจำนวนโมลเหมาะกับการใช้คำนวณความดันย่อยของแก๊ส แต่ไม่เหมาะกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนักหรือการไทเทรต ส่วนความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์เป็นที่นิยมใช้เนื่องจากสามารถวัดปริมาณของสารละลายได้ง่ายกว่าการชั่งน้ำหนัก แต่มีข้อเสียคือมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ เช่นในสารละลายที่อุณหภูมิ 25 °C มีความเข้มข้น 1.0 M แต่ที่ 45 °C ความเข้มข้นลดลงเป็น 0.97 M เนื่องจากปริมาตรของสารละลายมีการขยายตัว (แซง, เรย์มอนด์, 2001, หน้า 590) ดังนั้นในการทดลองที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจึงควรใช้ความเข้มข้นในหน่วยของโมแลล มากกว่าโมลาร์ ข้อดีและการใช้งานของความเข้มข้น แต่ละหน่วยแสดงดังตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 ข้อดีและการใช้งานของหน่วยความเข้มข้น

หน่วยความเข้มข้น	การใช้งาน	ข้อดี
โมลาร์ (M)	การไทเทรต หรือ การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก	วัดปริมาตรได้ง่าย
โมแลล (m)	การวิเคราะห์ที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	ความเข้มข้นไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ
เศษส่วนจำนวนโมล (X)	การคำนวณความดันย่อยของแก๊ส การคำนวณความดันไอของสารละลาย	ความเข้มข้นไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ในบางครั้ง จำเป็นต้องเปลี่ยนหน่วยความเข้มข้นของสารละลายตัวเดิม เพื่อใช้ในการทดลองแบบต่าง ๆ การเปลี่ยนหน่วยความเข้มข้น คำนวณได้ดังตัวอย่างที่ 6.4

ตัวอย่างที่ 6.4 จงคำนวณความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของสารละลายกลูโคส ($C_6H_{12}O_6$) ที่ความเข้มข้น 0.396 m กำหนดให้มวลโมเลกุลของกลูโคสเป็น 180.2 g/mol และความหนาแน่นของสารละลาย เป็น 1.16 g/cm³

วิธีทำ สารละลายกลูโคสความเข้มข้น 0.396 m แสดงว่ามีกลูโคส 0.396 โมลในตัวทำละลาย 1000 g คำนวณหามวลรวมของสารละลาย แล้วหาปริมาตรรวมของสารละลายนี้
นั่นคือ มวลรวมของสารละลาย = น้ำหนักของตัวถูกละลาย + น้ำหนักของตัวทำละลาย
= [(0.396 mol) (180.2 g/mol)] + 1000 g
= 1071.36 g

$$\begin{aligned} \text{คำนวณหาปริมาตรจากสูตร; } D &= \frac{m}{V} \\ V &= \frac{1071.36 \text{ g}}{1.16 \text{ g/cm}^3} = 923.58 \text{ cm}^3 \\ &= 0.924 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ (M) หาได้จาก

$$\begin{aligned} M &= \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \\ &= \frac{0.396 \text{ mol}}{0.924 \text{ dm}^3} = 0.429 \text{ M} \end{aligned}$$

ดังนั้นกลูโคส 0.396 mol มีความเข้มข้น 0.429 M

6.4 สารละลายอุดมคติ

สารละลายอุดมคติ (ideal solution) เป็นสารละลายที่เกิดจากของเหลวสองชนิดผสมกัน โดยที่แรงภายในโมเลกุล (A-A หรือ B-B) มีค่าเท่ากับแรงระหว่างโมเลกุล (A-B) ปริมาตรของสารละลายมีค่าเท่าเดิมคือ เท่ากับปริมาตรรวมของของเหลวทั้งสอง และไม่เกิดการดูดหรือคายพลังงาน ($\Delta H = 0$) ระหว่างที่เกิดสารละลายด้วย

ความดันไอย่อย (partial vapor pressure) เป็นสมบัติเฉพาะของแต่ละองค์ประกอบในสารละลาย และเป็นตัวบ่งบอกถึงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในสารละลาย ในปี 1887 ราอูลท์ (Francois Marie Raoult) ได้ทำการทดลองวัดค่าความดันไอของตัวทำละลาย ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน แล้วสรุปเป็นกฎของราอูลท์คือ ความดันไอของสารละลาย (P_A) จะเท่ากับผลคูณของเศษส่วนจำนวนโมลตัวทำละลาย (X_A) กับความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (P_A^*) ที่อุณหภูมินั้น ๆ

$$P_A = X_A P_A^* \quad (6.5)$$

เมื่อ

P_A คือความดันไอของตัวทำละลายในสารละลาย

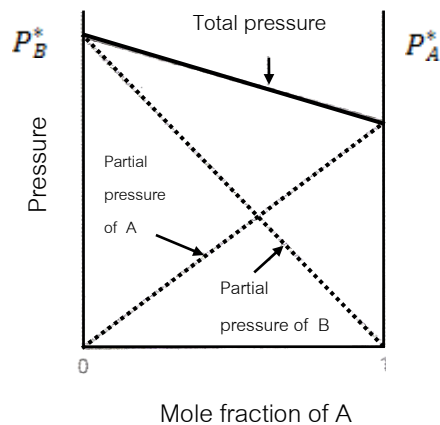
P_A^* คือความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์

X_A คือเศษส่วนจำนวนโมลของตัวทำละลาย

โดยที่

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

สารละลายที่เป็นไปตามสมการ (6.5) เรียกว่าสารละลายอุดมคติ ตัวอย่างเช่น เบนซีน และโทลูอีน (ภาพที่ 6.11(ก)) เป็นสารที่ระเหยได้เหมือนกัน อีกทั้งโครงสร้างของทั้งสองใกล้เคียงกัน ทำให้แรงระหว่างโมเลกุลเป็นแบบเดียวกัน ภาพที่ 6.10 แสดงความดันไอของสารที่เป็นไปตามกฎของราอูลท์



ภาพที่ 6.10 ความดันไอของสารที่เป็นไปตามกฎของราอูลท์

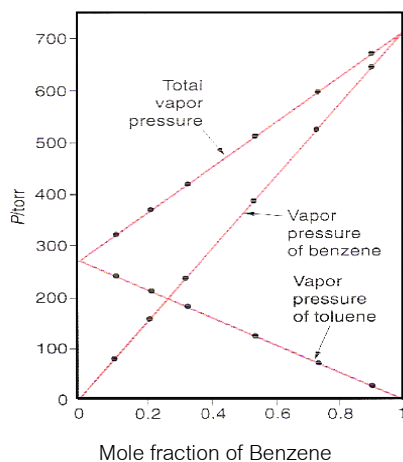
ทีมา (Atkins, 1994, p. 217)

สารละลายส่วนใหญ่ไม่เป็นไปตามกฎของราอูลท์และสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณีคือ

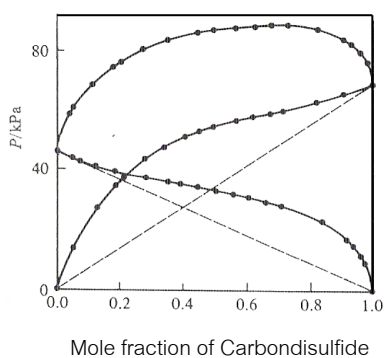
กรณีที่ 1 แรงระหว่างพันธะ (A-B) มีความแข็งแรงน้อยกว่าแรงภายในพันธะ (A-A และ B-B) ค่าความดันรวมมีค่ามากกว่าผลรวมของความดันย่อยของสารละลายแต่ละตัว ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนในทางบวก (positive deviation) ดังภาพที่ 6.11 (ข) ซึ่งเป็นการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในแอซิโตน ในกรณีนี้ ΔH_{soln} มีค่าเป็น (+) หรือเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

กรณีที่ 2 แรงระหว่างพันธะ (A-B) มีความแข็งแรงมากกว่าแรงภายในพันธะ (A-A และ B-B) ค่าความดันรวมมีค่าน้อยกว่าผลรวมของความดันย่อยของสารละลายแต่ละตัว ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนในทางลบ (negative deviation) ดังภาพที่ 6.11 (ค) ซึ่งเป็นการละลายของคลอโรฟอร์มในแอซิโตนในกรณีนี้ ΔH_{soln} มีค่าเป็น (-) หรือเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

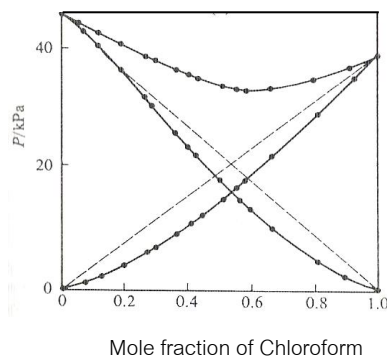
เส้นประในภาพที่ 6.11 (ข) และ (ค) แสดงถึงความดันไอของสารละลายเชิงฉาก ซึ่งจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าความดันไอของสารละลายอุดมคติ



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 6.11 ความดันไอของสารละลาย

- (ก) กรณีสสารละลายอุดมคติ
 (ข) กรณีที่เกิดการเบี่ยงเบนทางบวก
 (ค) กรณีที่เกิดการเบี่ยงเบนทางลบ

ที่มา (Rock, 1983, pp. 343-345)

พฤติกรรมเกี่ยวกับความดันไอของสารละลาย และการเบี่ยงเบนไปจากกฎของราอูลท์ แสดงดังตารางที่ 6.4 ในปี 1803 เฮนรี (William Henry) นักเคมีฟิสิกส์ ชาวอังกฤษ ค้นพบว่า ถ้าให้แก๊สที่มีมวล m_B ละลายในตัวทำละลายที่มีความดันต่าง ๆ พบว่า ความดันของแก๊สเหนือสารละลาย เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊สที่ละลายในสารละลายนั้น หรือเขียนเป็นสมการได้ว่า

ตารางที่ 6.4 สรุปพฤติกรรมเกี่ยวกับความดันไอของสารละลาย

แรงระหว่างพันธะ	ΔH_{soln}	การเบี่ยงเบนจากกฎของ Raoult	ระบบตัวอย่าง
A-A, B-B \approx A-B	0	ไม่เบี่ยงเบน	เบนซีน-คลอโรฟอร์ม เบนซีน-โทลูอีน เอทิลีนโบรไมด์-เอทิลีนคลอไรด์ คาร์บอนเตตระคลอไรด์-ไตรคลอโรเอทิลีน
A-A, B-B < A-B	(-) ปฏิกิริยาคายความร้อน	ลบ	เอซีโตน-น้ำ
A-A, B-B > A-B	(+) ปฏิกิริยาดูดความร้อน	บวก	เอทานอล-เฮกเซน คลอโรฟอร์ม-เอทานอล

$$m_B = kP_B \quad (6.6)$$

เมื่อ

m_B คือ มวลของแก๊ส

P_B คือ ความดันย่อยของแก๊ส

k คือ ค่าคงที่ตามกฎของเฮนรี (Henry's law constant)

ตัวอักษร B ซึ่งเป็นตัวห้อย หมายถึง ตัวถูกละลาย ในขณะที่ตัวอักษร

A หมายถึง ตัวทำละลาย

สมการ (6.6) คือ สมการตามกฎของเฮนรี และสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของความเข้มข้นได้ดังสมการ

$$P_B = k'X_B \quad (6.7)$$

$$P_B = k''C_B \quad (6.8)$$

เมื่อสารละลายเจือจาง ความเข้มข้น C_B จะมีค่าขึ้นกับเศษส่วนจำนวนโมลของตัวถูกละลาย

กฎของเฮนรี ใช้ได้กับตัวถูกละลายทั้งในสถานะแก๊ส และของเหลวในสารละลายเจือจางอนันต์ (infinite dilution) โดยในสารละลายเจือจางอนันต์นี้ ตัวทำละลายจะประพฤติตามกฎของราอูลท์ ส่วนตัวถูกละลายจะประพฤติตามกฎของเฮนรี

ค่าคงที่ตามกฎของเฮนรี แสดงดังตารางที่ 6.5

ตารางที่ 6.5 ค่าคงที่ตามกฎของเฮนรี

ตัวถูกละลาย	ค่าคงที่ตามกฎของเฮนรี ($k'/10^9$ Pa)	
	น้ำ	เบนซีน
H ₂	7.120	0.3670
N ₂	8.680	0.2390
O ₂	4.400	-
CO	5.790	0.1630
CO ₂	0.167	0.0114
CH ₄	4.190	0.0569
C ₂ H ₂	0.135	-
C ₂ H ₄	1.160	-
C ₂ H ₆	3.070	-

ที่มา (Silbey & Alberty, 2001, p. 200)

ตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณความดันย่อยของแก๊ส N₂ และ O₂ ที่ละลายในน้ำที่ความดัน 1 atm อุณหภูมิ 25 °C กำหนดให้จำนวนโมลของ N₂ และ O₂ เป็น 62 และ 48 โมลเปอร์เซ็นต์ และค่าคงที่ตามกฎของเฮนรี มีค่าเท่ากับ 8.68×10^9 Pa และ 4.40×10^9 Pa ตามลำดับ

วิธีทำ คำนวณความดันย่อยตามสมการ (6.7)

$$P_{N_2} \text{ มีค่า } 0.62 \times 101325 \text{ Pa} = 6.28 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{O_2} \text{ มีค่า } 0.48 \times 101325 \text{ Pa} = 4.86 \times 10^4 \text{ Pa}$$

จากสมการ (6.7)

$$P_B = k'X_B$$

$$X_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{k'} = \frac{6.28 \times 10^4 \text{ Pa}}{8.68 \times 10^9 \text{ Pa}} = 7.24 \times 10^{-6}$$

$$X_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{k'} = \frac{4.86 \times 10^4 \text{ Pa}}{4.40 \times 10^9 \text{ Pa}} = 1.10 \times 10^{-5}$$

ความดันย่อยของแก๊ส N_2 และ O_2 มีค่า 7.24×10^{-6} และ 1.10×10^{-5} ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 6.6 จงคำนวณค่าการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในน้ำ 1 dm^3 ที่ 25°C กำหนดให้ความดันย่อยของแก๊ส นี้มีค่า $3.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

วิธีทำ คำนวณค่าการละลายตามสมการ (6.7)

$$P_B = k'X_B$$

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{k'}$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{H_2O}}$$

เนื่องจาก n_{H_2} มีค่าต่ำมาก ดังนั้น

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} = \frac{P_{H_2}}{k'}$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} n_{H_2O}}{k'}$$

ค่า n_{H_2} จากตารางที่ 6.5 มีค่า $7.12 \times 10^9 \text{ Pa}$

$$n_{H_2} = \left(\frac{3.6 \times 10^4 \text{ Pa}}{7.12 \times 10^9 \text{ Pa}} \right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \right)$$

$$= 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ค่าการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในน้ำ 1 dm^3 มีค่า 2.8×10^{-4} โมล

6.5 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายที่ไม่แตกตัว

สมบัติคอลลิเกทีฟ เป็นสมบัติที่ขึ้นกับปริมาณหรือจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายในสารละลาย โดยไม่ขึ้นกับธรรมชาติของตัวถูกละลาย สมบัติคอลลิเกทีฟที่สำคัญได้แก่ การลดลงของความดันไอ (vapor pressure lowering), การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (boiling point elevation), การลดลงของจุดเยือกแข็ง (freezing point depression) และความดันออสโมติก (osmotic pressure) ซึ่งจะทำการศึกษาในสารละลายเจือจาง คือที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 0.2 M

6.5.1 การลดลงของความดันไอ

ถ้าตัวถูกละลายเป็นสารไม่ระเหย (non volatile) แล้ว ค่าความดันไอของสารละลายจะน้อยกว่าความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ค่าความสัมพันธ์ของความดันไอรหว่างสารละลายและตัวทำละลายบริสุทธิ์ เป็นไปตามกฎของราอูลท์

ในสารละลายที่มีตัวถูกละลายเพียงชนิดเดียว เศษส่วนจำนวนโมลของสารหาได้จากสมการ

$$X_1 = 1 - X_2 \quad (ก)$$

เมื่อ X_2 คือ เศษส่วนจำนวนโมลของตัวถูกละลาย และสามารถเขียนสมการ (ก) ใหม่ได้เป็น

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^*$$

หรือ

$$P_1 = P_1^* - X_2 P_1^*$$

$$P_1^* - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^* \quad (6.28)$$

ΔP คือค่าความดันไอที่ลดลง ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย เท่านั้น

ถ้าสารละลายประกอบด้วย 2 องค์ประกอบ ที่สามารถระเหยได้ทั้งคู่ ความดันไอของสารละลายจะได้จากผลรวมของความดันย่อยของทั้งหมด

$$P_A = X_A P_A^*$$

$$P_B = X_B P_B^*$$

การคำนวณโดยใช้สมการ (6.28) แสดงดังตัวอย่างที่ 6.7

ตัวอย่างที่ 6.7 ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์และสารละลายยูเรียมีค่า 23.76 และ 22.98 mmHg ตามลำดับ จงคำนวณความเข้มข้นในหน่วยโมแลล (m) ของสารละลายนี้ที่ 25 °C

วิธีทำ จากสมการ (6.28) คำนวณหาเศษส่วนจำนวนโมลของยูเรีย

$$\Delta P = X_2 P_1^*$$

$$(23.76 - 22.98 \text{ mmHg}) = X_2 (23.76 \text{ mmHg})$$

$$X_2 = 0.033$$

เนื่องจาก

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

โดยที่ n_1 และ n_2 คือจำนวนโมลของน้ำและยูเรีย

เนื่องจาก X_2 มีค่าเพียง 0.033 สารละลายนี้เป็นสารละลายเจือจางมาก ๆ จึงพิจารณาให้

$n_1 \gg n_2$ ดังนั้น

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\cong \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{เมื่อ } n_1 \gg n_2)$$

$$n_2 = X_2 n_1$$

$$\text{จำนวนโมลของน้ำ (ในน้ำ 1 kg)} = \frac{1000 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 55.49 \text{ mol}$$

ดังนั้นจำนวนโมลของยูเรียในน้ำ 1 kg

$$n_2 = X_2 n_1$$

$$= (0.033)(55.49 \text{ mol})$$

$$= 1.8 \text{ molal}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายยูเรียคือ 1.8 โมแลล (ยูเรีย 1.8 โมลในน้ำ 1000 g)

6.5.2 การเพิ่มขึ้นของจุดเดือดและการลดลงของจุดเยือกแข็ง

การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (ΔT_b) และการลดลงของจุดเยือกแข็ง (ΔT_f) ของสารละลายเจือจางเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันไอที่ลดลง ซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นในหน่วยโมแลล (m) ที่จุดสมดุลระหว่างไอของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย จะได้ว่า

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT_b \ln X_A \quad (6.29)$$

$$\ln X_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT_b} \quad (6.30)$$

เมื่อ X_A คือ เศษส่วนจำนวนโมลของตัวทำละลาย

และ X_B คือ เศษส่วนจำนวนโมลของตัวถูกละลาย

นั่นคือ $X_A + X_B = 1$ ดังนั้น $X_A = 1 - X_B$

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT_b} \quad (6.31)$$

$$= \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT_b} \quad (6.32)$$

เมื่อ ΔG_{vap} คือ พลังงานอิสระของกิบส์ที่เปลี่ยนแปลงเมื่อตัวทำละลาย-บริสุทธิ์กลายเป็นไอ

และจากสมการ

$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T_b \Delta S_{\text{vap}} \quad (6.33)$$

นำ RT_b หารตลอด

$$\frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT_b} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} - \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \quad (6.34)$$

แทนค่า $\frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT_b}$ ลงในสมการ (6.32);

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} - \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \quad (6.35)$$

ถ้าไม่มีตัวถูกละลาย $X_B = 0$ และ $T_b = T_b^*$ ดังนั้น

$$\ln 1 = \frac{\Delta G_{\text{vap}}^*}{RT_b} \quad (6.36)$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{vap}}^*}{RT_b} - \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \quad (6.37)$$

นำสมการ (6.35) ลบด้วยสมการ (6.37) และ $\ln 1 = 0$

$$\ln(1 - X_B) - \ln 1 = \left[\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} - \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \right] - \left[\frac{\Delta H_{\text{vap}}^*}{RT_b^*} - \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \right] \quad (6.38)$$

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}^*}{RT_b^*} \quad (6.39)$$

ถ้า $X_B \ll 1$ จะได้ว่า;

$$\begin{aligned} \ln(1 - X_B) &= -X_B - \frac{1}{2}X_B^2 - \frac{1}{3}X_B^3 - \dots \\ &\cong -X_B \end{aligned}$$

นั่นคือ $\ln(1 - X_B) \cong -X_B$ และจุดเดือดที่เพิ่มขึ้น (ΔT) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับจุดเดือดปกติ

(T_b^*) ดังนั้น $T_b T_b^* \cong T_b^{*2}$ แทนค่า $\ln(1 - X_B) \cong -X_B$ ลงในสมการ (6.39)

$$-X_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} \left[\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right] \quad (6.40)$$

$$-X_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{T_b^* - T_b}{T_b T_b^*} \right] \quad (6.41)$$

$$-X_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{T_b^* - T_b}{T_b^{*2}} \right] \quad (6.42)$$

$$X_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{\Delta T}{T_b^{*2}} \right] \quad (6.43)$$

หรือ

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta H_{\text{vap}}} X_B \quad (6.44)$$

จาก
$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A}$$

เมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ (n_B มีค่าต่ำมาก) และถ้าให้ m เป็นจำนวนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 1000 กรัม

$$\begin{aligned} m &= \text{ความเข้มข้นในหน่วยโมแลล} \\ &= \frac{n_B}{1000 \text{ g}} \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$X_B = \frac{m}{n_A + m} \cong \frac{m}{n_A}$$

แทนค่า X_B ลงในสมการ (6.44);

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta H_{\text{vap}}} \frac{m}{n_A}$$

เมื่อ $m \ll n_A$ จะได้ว่า;

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta H_{\text{vap}}} m \quad (6.45)$$

หรือ

$$\Delta T_b = K_b m \quad (6.46)$$

เมื่อ K_b คือ ค่าคงที่การเพิ่มขึ้นของจุดเดือดโมแลล

(molal boiling point elevation) มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ หรือ K/m

ΔT_b ได้มาจาก $T_b - T_b^*$ โดยที่

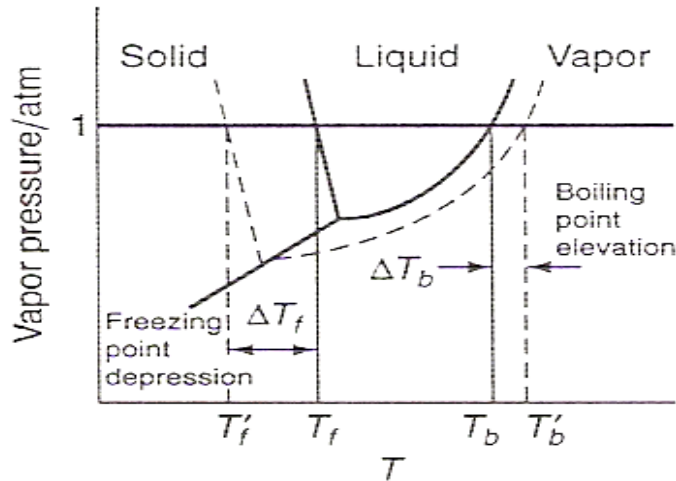
T_b คือ จุดเดือดของสารละลาย

T_b^* คือ จุดเดือดของตัวทำละลายบริสุทธิ์

ซึ่งจุดเดือดของสารละลายจะมากกว่าจุดเดือดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ นั่นคือ

$T_b > T_b^*$ ดังนั้น ΔT_b จึงมีค่าเป็นบวกเสมอ

สมการ (6.46) แสดงให้เห็นว่า จุดเดือดของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไป ไม่ขึ้นกับชนิดของตัวถูกละลาย แต่จะขึ้นกับปริมาณของตัวถูกละลายเท่านั้น ภาพที่ 6.15 แสดงแผนภาพสถานะของการเพิ่มขึ้นของจุดเดือดและการลดลงของจุดเยือกแข็ง



ภาพที่ 6.15 แผนภาพสถานะของการเพิ่มขึ้นของจุดเดือด และการลดลงของจุดเยือกแข็ง
ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 216)

จากภาพที่ 6.15 พบว่ากราฟแสดงค่าความดันไอของสารละลายขณะที่กำลังเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง (เส้นประทางด้านซ้ายของกราฟ) เบี่ยงเบนไปทางซ้าย นั่นคือเบี่ยงเบนไปในทิศทางที่ทำให้อุณหภูมิต่ำลง การที่จุดเยือกแข็งของสารละลายต่ำกว่าตัวทำละลายบริสุทธิ์ เรียกว่าเกิดการลดลงของจุดเยือกแข็งซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันไอและความเข้มข้นในหน่วยโมแลล เช่นเดียวกันกับการเพิ่มขึ้นของจุดเดือด ดังสมการ

$$\mu_A^* (s) = \mu_A^* (l)$$

$$\mu_A^* (s) = \mu_A^* (l) + RT_b \ln X_A$$

ดังนั้น

$$\Delta T = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta H_{fus}} X_B \tag{6.47}$$

และ
$$\Delta T_f = K_f m \tag{6.48}$$

โดยที่ K_f คือ ค่าคงที่การลดลงของจุดเยือกแข็งโมแลล

(molal freezing point elevation) มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}/\text{m}$ หรือ K/m

ΔT_f ได้มาจาก $T_f^* - T_f$ โดยที่

T_f^* คือ จุดเยือกแข็งของตัวทำละลายบริสุทธิ์

T_f คือ จุดเยือกแข็งของสารละลาย

เนื่องจาก $T_f^* > T_f$ ดังนั้น ΔT_f จึงมีค่าเป็นบวกเสมอ

ค่า K_b และ K_f เป็นสมบัติเฉพาะของตัวทำละลาย ซึ่งมีค่าดังตารางที่ 6.6 และ 6.7

ตารางที่ 6.6 ค่าคงที่การเพิ่มขึ้นของจุดเดือดของตัวทำละลายบางชนิด

ตัวทำละลาย	จุดเดือด (K)	K_b (K kg mol^{-1})
Water	373.15	0.52
Acetic acid	391.45	3.07
Acetone	329.25	1.71
Benzene	353.35	2.53
Ethanol	351.65	1.22

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 221)

ตารางที่ 6.7 ค่าคงที่การลดลงของจุดเยือกแข็งของตัวทำละลายบางชนิด

ตัวทำละลาย	จุดเยือกแข็ง (K)	K_f (K kg mol^{-1})
Water	273.15	1.86
Acetic acid	289.75	3.90
Dioxane	284.85	4.71
Benzene	278.65	4.90
Phenol	316.15	7.40
Camphor	451.55	37.70

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 219)

ตัวอย่างที่ 6.7 เอธิลีนไกลคอล ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$) เป็นสารป้องกันการแข็งตัว (antifreeze) ในรถยนต์ ละลายน้ำได้และไม่ระเหย มีจุดเดือด 197°C จงคำนวณจุดเยือกแข็งของสารละลายที่ประกอบด้วยสารนี้ 450 g ในน้ำ 1500 g และสามารถเก็บสารนี้ไว้ในหม้อน้ำในฤดูร้อนได้หรือไม่ (มวลโมเลกุลของเอธิลีนไกลคอลคือ $\overline{M}_w = 62.01 \text{ g/mol}$)

วิธีทำ ทำการหาค่าความเข้มข้นของเอธิลีนไกลคอลในหน่วยโมแลล แล้วแทนค่าในสมการ (6.48) จำนวนโมลของเอธิลีนไกลคอล คือ

$$\begin{aligned} n &= \frac{g}{M_w} \\ &= \frac{450 \text{ g}}{62.01 \text{ g/mol}} = 7.25 \text{ mol} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นในหน่วยโมแลล คำนวณจากสมการ (6.4)

$$\begin{aligned} m &= \frac{n}{\text{น้ำหนักตัวทำละลาย (kg)}} \\ &= \frac{7.25 \text{ mol}}{1.50 \text{ kg}} \\ &= 4.83 \text{ m} \end{aligned}$$

คำนวณหาจุดเยือกแข็งที่ลดลงโดยใช้สมการ (6.48) และตารางที่ 6.7

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= k_f m \\ &= (1.86 \text{ K m}^{-1})(4.83 \text{ m}) \\ &= 8.98 \text{ K} = 8.98^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือสารละลายนี้จะแข็งตัวที่อุณหภูมิจึง} &= 0 - 8.98^\circ\text{C} \\ &= -8.98^\circ\text{C} \end{aligned}$$

และจุดเดือดที่เพิ่มขึ้นสามารถคำนวณได้จากสมการ (6.46) และตารางที่ 6.6

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= (0.52 \text{ K m}^{-1})(4.83 \text{ m}) \\ &= 2.51 \text{ K} = 2.51^\circ\text{C} \end{aligned}$$

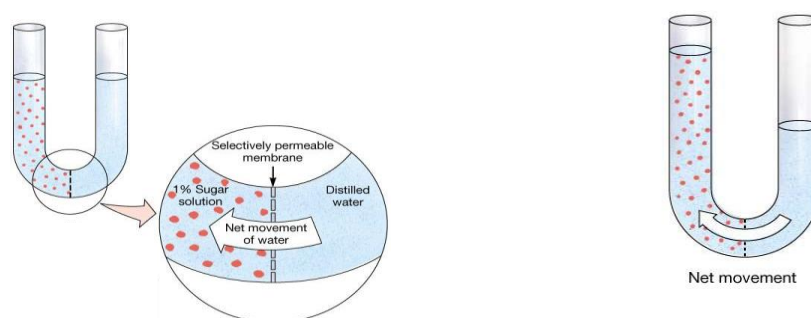
$$\text{ดังนั้นสารละลายนี้จะเดือดที่อุณหภูมิจึง} = 100 + 2.51^\circ\text{C} = 102.51^\circ\text{C}$$

สารนี้จึงสามารถเก็บไว้ในหม้อน้ำรถยนต์ เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในหน้าร้อนได้

6.5.3 ความดันออสโมติก

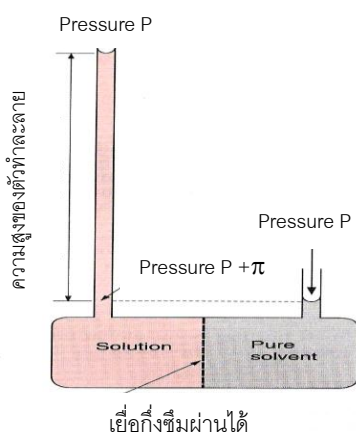
ออสโมซิสเป็นกระบวนการที่โมเลกุลของตัวทำละลาย ในส่วนที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายน้อยไหลผ่านเยื่อกั้นบาง ๆ ไปยังส่วนที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายสูงกว่าเยื่อกั้นบาง ๆ ที่ยอมให้โมเลกุลของตัวทำละลายไหลผ่านไปได้แต่ไม่ยอมให้โมเลกุลของตัวถูกละลายผ่านนี้เรียกว่า เยื่อกึ่งซึมผ่านได้ (semipermeable membrane) ภาพที่ 6.16 แสดงกระบวนการออสโมซิส

ความดันที่ใช้หยุดกระบวนการออสโมซิสได้พอดีเรียกว่า ความดันออสโมติก (osmotic pressure) ใช้สัญลักษณ์ π ในภาพที่ 6.17 เป็นภาชนะบรรจุสารละลายและตัวทำละลายบริสุทธิ์ เมื่อเริ่มทำการทดลองระดับของของเหลวในหลอดทั้งสองฝั่งมีค่าเท่ากัน



ภาพที่ 6.16 กระบวนการออสโมซิส

ที่มา (Osmosis, 2006, retrieved from <http://www.uccs.edu/~rmelamed/MicroFall2002/Chapter%204/osmosis.jpg>)



ภาพที่ 6.17 เครื่องมือวัดความดันออสโมติก

ที่มา (Mortimer, 2000, p. 248)

เมื่อเวลาผ่านไป ระดับน้ำในหลอดเด็กฝั่งซ้ายสูงขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากเกิดการแพร่ของโมเลกุลของตัวทำละลายบริสุทธิ์จากภาชนะฝั่งขวามาสู่ฝั่งซ้าย ทำให้ปริมาตรของสารละลายเพิ่มขึ้น จนทำให้ระดับของเหลวภายในกระเปาะเพิ่มขึ้น และจะคงที่ที่ภาวะสมดุล ค่าความดันออสโมติก หาได้โดยตรงจากค่าความสูงของของเหลวในหลอด

ที่สมดุลความดันออสโมติกของสารละลายหาได้จากความสัมพันธ์

$$\mu_A = \mu_A^*(l) + RT_b \ln X_A \quad (6.49)$$

เมื่อ μ_A คือ ศักย์เคมีของสารละลาย

μ_A^* คือ ศักย์เคมีของตัวทำละลาย

ผลต่างของศักย์เคมีของสารละลายและตัวทำละลายหาได้จากสมการ

$$\Delta\mu_A = RT \ln X_A = \Delta\bar{G}(X_A) \quad (6.50)$$

จากสมการ (5.30) ในบทที่ 3

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_A$$

หรือ
$$d\bar{G}_A = \bar{V}_A dP \quad (6.51)$$

เมื่อ $d\bar{G}_A$ คือ พลังงานอิสระของกิบส์ต่อโมลของสาร A

\bar{V}_A คือ ปริมาตรต่อโมลของสาร A

ถ้า \bar{V}_A มีค่าคงที่ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น สมการ (6.51) จะได้เป็น

$$\Delta\bar{G}_A(P) = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_A dP \quad (6.52)$$

$$= \bar{V}_A (P_2 - P_1) \quad (6.53)$$

ที่ภาวะสมดุล $\Delta G_{\text{total}} = 0$

$$\Delta\bar{G}(X_A) + \Delta\bar{G}_A(P) = 0 \quad (6.54)$$

หรือ

$$\bar{V}_A (P_2 - P_1) = -RT \ln X_A \quad (6.55)$$

เมื่อ $(P_2 - P_1) = \pi =$ ความดันออสโมติก

ดังนั้น
$$\bar{V}_A(\pi) = -RT \ln X_A \quad (6.56)$$

$$= -RT \ln(1 - X_B) \quad (6.57)$$

สำหรับสารละลายเจือจาง

$$\pi \bar{V}_A = RT X_B \quad (6.58)$$

ถ้า X_B มีค่าต่ำ ($X_B \ll X_A$)

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A}$$

แทนค่า X_B ลงในสมการ (6.58)

$$\pi \bar{V}_A = RT \frac{n_B}{n_A} \quad (6.59)$$

หรือ
$$\pi \bar{V}_A n_A = n_B RT \quad (6.60)$$

แต่
$$n_A \bar{V}_A = V_A \cong V$$

เนื่องจากเป็นสารละลายเจือจาง ดังนั้น

$$\pi V = n_B RT \quad (6.61)$$

หรือ
$$\pi = \frac{n_B}{V} RT$$

$$\pi = MRT \quad (6.62)$$

เมื่อ π คือ ความดันออสโมติกมีหน่วยเป็น atm

M คือ ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยโมลาร์

R คือ ค่าคงที่ของแก๊สมีค่า $0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K}$

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

สำหรับสารละลายเข้มข้น จะเพิ่มเทอม BC^2 ลงในสมการ (6.62)

$$\pi = \frac{C}{M_B} RT + BC^2 \quad (6.63)$$

หรือ
$$\pi/C = \frac{RT}{M_B} + BC \quad (6.64)$$

เมื่อ B คือ ค่าที่ขึ้นกับแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลาย

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง π/C กับ C ในสมการ (6.64) จะได้กราฟเส้นตรง มีจุดตัดแกน y ที่ RT/MB และได้ B จากความชันของกราฟ

สำหรับสารละลาย 2 ชนิด ซึ่งมีความเข้มข้นเท่ากัน จะมีความดันออสโมติกเท่ากัน เรียกสารละลายนี้ว่า สารละลายไอโซโทนิก (isotonic solution) อาจแบ่งได้ 2 กรณีคือ

ถ้าสารละลาย 2 ชนิดมีความดันออสโมติกไม่เท่ากันหรือมีความเข้มข้นไม่เท่ากัน

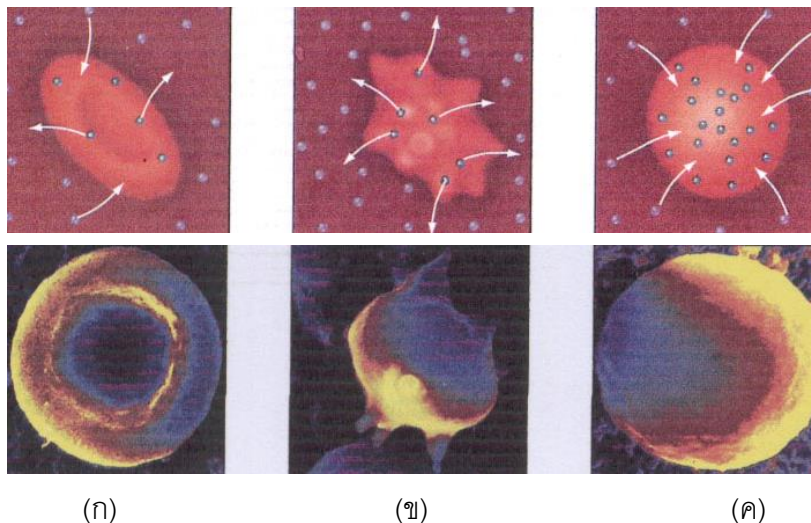
(1) สารละลายที่มีความเข้มข้นมากกว่า เรียกว่า สารละลายไฮเปอร์โทนิก (hypertonic solution)

(2) สารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า เรียกว่า สารละลายไฮโปโทนิก (hypotonic solution)

ภาพที่ 6.18 (ก) แสดงเซลล์เม็ดเลือดแดงในสารละลายไอโซโทนิก ความเข้มข้นของสารละลายภายในและภายนอกเซลล์เม็ดเลือดแดง มีค่าเท่ากัน อัตราการออสโมซิสเข้าและออกจากเซลล์เม็ดเลือดมีค่าเท่า ๆ กัน

ภาพที่ 6.18 (ข) เซลล์เม็ดเลือดในสารละลายไฮเปอร์โทนิก เซลล์เม็ดเลือดหดตัวเนื่องจากตัวทำละลายเคลื่อนที่ออกจากเซลล์สู่สารละลายภายนอก

ภาพที่ 6.18 (ค) เซลล์เม็ดเลือดแดงในสารละลายไฮโปโทนิก ตัวทำละลายจะเคลื่อนที่จากภายนอกเข้าสู่ภายในเซลล์ ทำให้เซลล์ขยายตัวและแตกตัวในที่สุด



ภาพที่ 6.18 เซลล์เม็ดเลือดแดงในสารละลาย

(ก) ไอโซโทนิก (ข) ไฮเปอร์โทนิก (ค) ไฮโปโทนิก

ที่มา (Kotz & Treichel, 2003, p. 585)

ในการถนอมอาหารประเภทแฮมและเยลลี่ ทำโดยการเชื่อมน้ำตาลตามกระบวนการที่เรียกว่าครีเนชัน (crenation) โดยให้เซลล์แบคทีเรียอยู่ในสารละลายไฮเปอร์โทนิก เซลล์ของแบคทีเรียจะหดตัวเนื่องจากน้ำเคลื่อนที่ออกจากเซลล์แบคทีเรียไปสู่สารละลายภายนอกที่มีความเข้มข้นสูงกว่า ทำให้เซลล์หดตัวจนกระทั่งในที่สุดไม่สามารถทำงานได้ (Cell moment and transport, 2006)

ตัวอย่างที่ 6.8 ถ้าความดันออสโมติกเฉลี่ยของน้ำทะเลมีค่าประมาณ 30.0 atm ที่ 25 °C จงคำนวณความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของสารละลายยูเรีย (NH_2CONH_2) ที่เป็นสารละลายไอโซโทนิกกับน้ำทะเล

วิธีทำ สารละลายยูเรียเป็นสารละลายไอโซโทนิกกับน้ำทะเล จึงมีความดันออสโมติกเท่ากันคือ 30 atm ใช้สมการ (6.62) คำนวณหาความเข้มข้นจะได้ว่า

$$\begin{aligned}\pi &= MRT \\ M &= \frac{30 \text{ atm}}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \\ &= 1.23 \text{ M}\end{aligned}$$

สารละลายยูเรียที่มีความดันออสโมติก 30.0 atm มีความเข้มข้น 1.23 M

ความดันออสโมติกเป็นกลไกสำคัญที่ทำให้เกิดการลำเลียงให้น้ำในพืช เมื่อเกิดการคายน้ำที่ปากใบ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ใบมีค่าสูงขึ้น ทำให้เกิดการดึงน้ำจากรากผ่านท่อลำเลียงไปสู่ยอด สำหรับต้นไม้ที่มีความสูง 120 เมตร ความดันออสโมติกมีค่าสูงถึง 10 -15 atm (แซง, เรย์มอนด์, 2001, หน้า 609)

6.6 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายที่แตกตัวได้

สมบัติคอลลิเกทีฟขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคในสารละลาย นั่นคือสำหรับ

สารละลายซูโครส 1 โมล ในน้ำ 1000 cm^3 มีจำนวนอนุภาค 1 โมล

สารละลาย NaCl 1 โมล ในน้ำ 1000 cm^3 มีจำนวนอนุภาค 2 โมล คือ

มี Na^+ 1 โมล และ Cl^- 1 โมล ส่วน

สารละลาย CaCl_2 1 โมล ในน้ำ 1000 cm^3 มีจำนวนอนุภาค 3 โมล คือ

มี Ca^{2+} 1 โมล และ Cl^- 2 โมล

ดังนั้นค่า ΔT_b , ΔT_f และ π ของสารละลาย NaCl จะเป็น 2 เท่าของสารละลายชูโครส ในทำนองเดียวกัน ค่า ΔT_b , ΔT_f และ π ของสารละลาย CaCl_2 จึงเป็น 3 เท่าของสารละลายชูโครส ดังนั้นสมการ (6.46), (6.48) และ (6.62) จึงเปลี่ยนรูปเป็น

$$\Delta T_b = i K_b m \quad (6.65)$$

$$\Delta T_f = i K_f m \quad (6.66)$$

$$\pi = i MRT \quad (6.67)$$

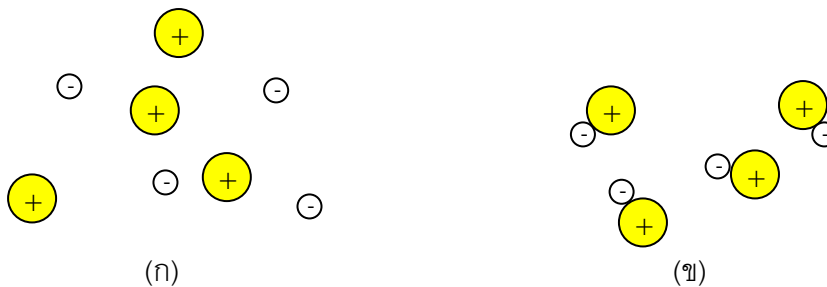
เมื่อ i คือ van't Hoff factor คำนวณได้จาก

$$i = \frac{\text{จำนวนโมลของไอออนทั้งหมดในสารละลาย}}{\text{จำนวนโมลของตัวถูกละลาย}}$$

โดยที่ $i = 1$ สำหรับสารละลายไม่แตกตัว เช่น ชูโครส

$i = 2$ สำหรับสารละลายที่แตกตัวแล้วให้ไอออน 2 โมล จากตัวถูกละลาย 1 โมล เช่น NaCl หรือ KNO_3

$i = 3$ สำหรับสารละลายที่แตกตัวแล้วให้ไอออน 3 โมล จากตัวถูกละลาย 1 โมล เช่น Na_2SO_4 หรือ MgCl_2



ภาพที่ 6.19 (ก) ไอออนอิสระ (ข) ไอออนคู่ในสารละลาย

ที่มา (Chang, 2002, p. 492)

ในทางปฏิบัติสมบัติคอลลิเกทีฟ สำหรับสารละลายที่แตกตัวได้มีค่าน้อยกว่าที่ควร เช่น สารละลาย NaCl เข้มข้น 0.0500 M ที่ 25°C ควรมีความดันออสโมติกเป็น 2.45 atm แต่วัดได้จริงเพียง 2.32 atm ซึ่งแสดงว่ามีการแตกตัวที่ทำให้ค่า i น้อยกว่า 2 ทั้งนี้เนื่องจาก สำหรับสารละลายที่แตกตัวได้ที่เจือจางมาก โมเลกุลแยกกันอยู่ด้วยระยะห่างกันและล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำ จึงทำให้มีพฤติกรรมแบบอุดมคติ จึงมีค่า i ตามที่ควรจะเป็น ($i = 2$ สำหรับ NaCl)

แต่ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น โมเลกุลที่แตกตัวมีแนวโน้มรวมตัวกันเป็นไอออนคู่ (ion pair) ดังภาพที่ 6.19 ไอออนที่มีประจุสูงเช่น Al^{3+} , SO_4^{2-} หรือ PO_4^{3-} มีแนวโน้มในการเกิดไอออนคู่สูงกว่า NaCl หรือ KNO_3 ซึ่งการเกิดไอออนคู่จะลดปริมาณของอนุภาค ทำให้สมบัติคอลลิเกทีฟน้อยกว่าที่ควรจะเป็น ค่า van't Hoff factor แสดงดังตารางที่ 6.8

ตารางที่ 6.8 ค่า van't Hoff factor ของสารละลายแตกตัวได้เข้มข้น 0.0500 M ที่ 25 °C

สารละลาย	ΔT_f (°C)	ค่า i (จากการวัด)	ค่า i (จากการคำนวณ)
ซูโครส	0.093	1.0	1.0
HCl	0.177	1.9	2.0
NaCl	0.177	1.9	2.0
MgSO_4	0.121	1.3	2.0
MgCl_2	0.251	2.7	3.0
FeCl_3	0.316	3.4	4.0
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.233	2.5	3.0
AlCl_3	0.300	3.2	4.0

ที่มา (Chang, 2002, p. 492)

ตัวอย่างที่ 6.9 จงเรียงลำดับการลดลงของจุดเยือกแข็ง โดยสมมติว่าสารละลายมีพฤติกรรมสมบูรณ์แบบ สำหรับสารละลายในน้ำต่อไปนี้

ซูโครส 0.05 m , NaCl 0.02m, CaCl_2 0.01 m และ HCl 0.03 m

วิธีทำ จากสมการ (6.66)

$$\Delta T_f = i K_f m$$

เนื่องจากเป็นสารละลายในน้ำค่า K_f จึงมีค่าเท่ากันในทุกสารละลาย ค่า ΔT_f จึงขึ้นกับค่า van't Hoff factor (i) และความเข้มข้นในหน่วยโมลล (m) นั่นคือ

สารละลาย	การแตกตัว	i	m	i x m
ซูโครส	ไม่แตกตัว	1	0.05	0.05
NaCl	Na^+ , Cl^-	2	0.02	0.04
CaCl_2	Ca^{2+} , 2Cl^-	3	0.01	0.03
HCl	H^+ , Cl^-	2	0.03	0.06

การลดลงของจุดเยือกแข็งมากที่สุด คือสารละลายที่มีผลคูณ $i \times m$ มากที่สุด นั่นคือ

ΔT_f ของสารละลาย $0.03 \text{ m HCl} > 0.05 \text{ m ชูโครส} > 0.02 \text{ m NaCl} > 0.01 \text{ m CaCl}_2$

สรุป

สารละลายคือของผสมขององค์ประกอบตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โดยค่าความร้อนของการเกิดสารละลาย (ΔH_{soln}) สามารถบ่งบอกลักษณะการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ ค่า $\Delta H_{\text{soln}} > 0$ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และ $\Delta H_{\text{soln}} < 0$ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

สารละลายอุดมคติ เป็นสารละลายที่เกิดจากของเหลวสองชนิดมาผสมกัน โดยถ้าแรงภายในโมเลกุล มีค่าเท่ากับแรงระหว่างโมเลกุล ปริมาตรของสารละลายมีค่าเท่าเดิม และไม่เกิดการดูดหรือคายพลังงาน ($\Delta H = 0$) ระหว่างที่เกิดสารละลาย

กฎของราอูลท์กล่าวว่า ความดันไอของสารละลาย (P_A) จะเท่ากับผลคูณของเศษส่วนจำนวนโมลตัวทำละลาย (X_A) กับความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (P_A^*) ที่อุณหภูมินั้น ๆ ส่วนเฮนรีค้นพบว่า ความดันไอของแก๊สเหนือสารละลาย เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊สที่ละลายในสารละลายนั้น กฎของเฮนรี ใช้ได้กับตัวถูกละลายทั้งในสถานะแก๊ส และของเหลวในสารละลายเจือจางอนันต์ โดยในสารละลายเจือจางอนันต์ ตัวทำละลายจะประพฤติตามกฎของราอูลท์ ส่วนตัวถูกละลายจะประพฤติตามกฎของเฮนรี

ปริมาตรพาร์เซี่ยลโมลาร์ คือปริมาตรของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อเติมตัวถูกละลายจำนวน 1 โมล ลงไปในตัวทำละลายปริมาณมาก ๆ

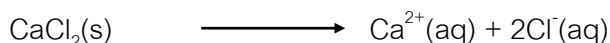
สมบัติคอลลิเกทีฟ เป็นสมบัติที่ขึ้นกับปริมาณหรือจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายในสารละลาย โดยไม่ขึ้นกับธรรมชาติของตัวถูกละลาย สมบัติคอลลิเกทีฟที่สำคัญได้แก่ การลดลงของความดันไอ, การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด, การลดลงของจุดเยือกแข็ง และความดันออสโมติก ซึ่งเป็นการศึกษาในสารละลายเจือจาง สำหรับสารละลายที่แตกตัวได้จะต้องคูณค่า i (van't Hoff factor) เข้าไปในค่าที่คำนวณได้จากสมการปกติ

คำถามท้ายบท

1. แนพธาไลน์ ($C_{10}H_8$) 8.50 กรัมละลายในเบนซีน (C_6H_6) 75.0 กรัม จงคำนวณหามวลเปอร์เซ็นต์ของแนพธาไลน์ในสารละลายนี้
2. จงคำนวณมวลเปอร์เซ็นต์ของสารละลายต่อไปนี้
 - 2.1 NaBr 5.50 g ในน้ำกลั่น 75.1 g
 - 2.2 โทลูอิน 0.77 g ในเบนซีน 29.23 g
3. เมื่อละลายเอทิลีนไกลคอล ($C_2H_4(OH)_2$) 45.0 g ลงในน้ำครึ่งลิตร จงคำนวณหาโมแลลลิตี เศษส่วนจำนวนโมล และมวลเปอร์เซ็นต์ของเอทิลีนไกลคอลในสารละลายนี้
4. จงเติมตัวเลขในช่องว่างต่อไปนี้

สาร	โมแลลลิตี	มวลเปอร์เซ็นต์	เศษส่วนจำนวนโมล
NaCl	0.25
C_2H_5OH	5.0%
$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.10
NH_3	30.0%
CH_3COOH	0.0083
$C_2H_4(OH)_2$	15.0

5. แคลเซียมคลอไรด์ เมื่อผสมกับน้ำจะเกิดเป็นสารละลายที่ร้อนจัด และนำไปใช้เป็นแผ่นประคบร้อนได้ จงคำนวณความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา



กำหนดให้ $\Delta H_f^\circ [CaCl_2](s) = -795 \text{ kJ/mol}$ และ

$\Delta H_f^\circ [CaCl_2](aq) = -877.89 \text{ kJ/mol}$

6. ในการทำไอศกรีมปั่น มักมีการเติมเกลือลงในถังน้ำแข็ง ถ้าต้องการให้ถังน้ำแข็งสำหรับปั่นไอศกรีมมีอุณหภูมิ $-12^\circ C$ จะต้องใส่เกลือเท่าไร เมื่อใช้น้ำแข็ง 5 kg
7. เบนซิลดีไฮด์เป็นสารอินทรีย์ที่มักใช้ในอุตสาหกรรมสีย้อมและน้ำหอม ถ้าละลายสารนี้ 0.112 g ในน้ำ 40.0 g แล้วทำให้จุดเยือกแข็งลดลงเป็น $-0.049^\circ C$ จงคำนวณมวลโมเลกุลของสารนี้

บทที่ 7

วัฏภาคและสมดุลระหว่างวัฏภาค

สิ่งสำคัญที่เป็นปัจจัยกำหนดสถานะของสารคืออุณหภูมิ และความดัน โดยที่สารในสถานะต่าง ๆ สามารถเกิดการเปลี่ยนสถานะได้ ถ้าอยู่ในสภาวะที่เหมาะสม หรือเกิดสภาวะสมดุล การเปลี่ยนสถานะที่เกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลนี้เรียกว่า สมดุลระหว่างวัฏภาค (phase equilibrium)

สำหรับระบบที่ประกอบด้วยวัฏภาคเดียว เรียกว่าระบบเอกพันธ์ (homogeneous system) เช่น ระบบของน้ำหรือระบบของสารละลายเช่น น้ำเชื่อม ถือเป็นวัฏภาคของเหลว ซึ่งเป็นการละลายของน้ำตาลในน้ำจนในที่สุดมีเพียงสถานะเดียว ในกรณีของน้ำแข็งแม้จะมีหลายก้อน ก็ยังคงถือว่าเป็นระบบเอกพันธ์ คือมีวัฏภาคของแข็งเพียงอย่างเดียว สำหรับระบบที่ประกอบด้วยหลายวัฏภาคเรียกว่า ระบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous system) เช่นระบบของน้ำและน้ำแข็ง ซึ่งมีสถานะต่างกันหรือระบบของน้ำและน้ำมัน ซึ่งแม้จะมีสถานะเป็นของเหลวเหมือนกัน แต่องค์ประกอบทางเคมีต่างกัน ก็ถือว่าเป็นระบบวิวิธพันธ์ ส่วนแก๊สนั้นมักถือว่ามีวัฏภาคเดียวไม่ว่าจะเป็นแก๊สบริสุทธิ์หรือแก๊สผสม

วัฏภาค (phase) หมายถึง ส่วนที่เป็นเนื้อเดียวกันของระบบ ที่มีลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกันโดยมีขอบเขตที่แน่นอนและแยกจากส่วนอื่นของระบบ เช่น ระบบของน้ำและน้ำแข็ง มี 2 วัฏภาคคือ วัฏภาคของเหลว (น้ำ) และวัฏภาคของแข็ง (น้ำแข็ง) โดยที่ทั้งสองวัฏภาคนี้นี้ต่างก็มีขอบเขตที่แน่นอนและแยกออกจากกันได้อย่างชัดเจน เมื่อเวลาผ่านไป น้ำแข็งเกิดการละลายกลายเป็นน้ำ มีการเปลี่ยนแปลงจากวัฏภาคของแข็งเป็นวัฏภาคของเหลว การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้เรียกว่าการเปลี่ยนวัฏภาค (phase changes)

7.1 กฎวัฏภาค

กิบส์ (J.W. Gibbs) ทำการศึกษาาระบบและสมดุลระหว่างวัฏภาค ได้เสนอกฎวัฏภาคนั้นซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

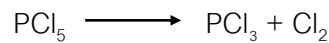
$$F = C - P + 2 \quad (7.1)$$

เมื่อ F คือ ระดับขั้นความเสรี (degree of freedom)

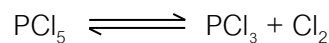
C คือ จำนวนส่วนประกอบ (component)

P คือ จำนวนวัฏภาค (phase)

ส่วนประกอบ (component, C) หมายถึง จำนวนที่น้อยที่สุดซึ่งเป็นอิสระต่อกัน ที่จำเป็นต้องใช้เพื่อระบุสถานะของระบบเช่น ในสารบริสุทธิ์ จะมีส่วนประกอบเดียว แต่ถ้าเป็นสารที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกันภายใต้สภาวะที่ศึกษาเช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของ PCl_5 ไปเป็น PCl_3 และ Cl_2 จะมีจำนวนส่วนประกอบเท่ากับ 3 คือ PCl_5 , PCl_3 และ Cl_2 ดังสมการ



แต่ถ้าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่สมดุล ดังสมการ



จำนวนส่วนประกอบจะเท่ากับ 2 เนื่องจากที่สมดุล PCl_3 ทำปฏิกิริยากับ Cl_2 ซึ่งไม่เป็นอิสระจากกัน จึงทำให้จำนวนส่วนประกอบลดลงไป 1 ส่วน นั่นคือ $C = 3 - 1 = 2$

และพบว่าที่สภาวะสมดุล ศักย์เคมีของส่วนประกอบในแต่ละวัฏภาคที่อุณหภูมิ และความดันเดียวกัน จะมีค่าเท่ากัน นั่นคือ

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^P$$

เนื่องจากจำนวนส่วนประกอบในวัฏภาคที่สมดุลใด ๆ มีค่าเท่ากับ $(P - 1)$ วัฏภาค และถ้ามีทั้งหมด C ส่วนประกอบ จะมีจำนวนทั้งหมด $C(P - 1)$ วัฏภาค

เช่นเดียวกับจำนวนวัฏภาค จำนวนของความเข้มข้นที่ต้องระบุ มีค่าเท่ากับ $P(C - 1)$ ความเข้มข้น เมื่อแทนค่าลงในสมการ (7.1) จะได้ว่า

$$F = [P(C - 1) + 2] - C(P - 1)$$

$$F = C - P + 2$$

ตัวอย่างเช่น

(1) ระบบที่ประกอบด้วย 1 ส่วนประกอบ ($C = 1$) เช่นระบบของน้ำบริสุทธิ์ จากสมการ (7.1)

$$F = C - P + 2$$

เมื่อ $C = 1$ (มี 1 ส่วนประกอบ);

$$F = 3 - P$$

ถ้า $P = 1$ (มี 1 วัฏภาค คือมีน้ำเพียงอย่างเดียว)

$$F = 3 - P = 2$$

ที่ $F = 2$ นี้เรียกไบแวเรียนท์ (bivariant) แสดงว่าในระบบนี้ ต้องการ 2 ตัวแปรเพื่อระบุสถานะ เช่น ความดันและอุณหภูมิ

ถ้า $P = 2$ (มี 2 วัฏภาค คือมีน้ำและน้ำแข็งอยู่ในสมดุล)

$$F = 3 - P = 1$$

ที่ $F = 1$ นี้เรียกยูนิแวเรียนท์ (univariant) แสดงว่าในกรณีนี้ กำหนดตัวแปรเพียงตัวเดียวก็สามารถอธิบายสถานะของระบบได้ เช่น ที่ความดันใด ๆ จะมีเพียงอุณหภูมิเดียวที่น้ำและน้ำแข็งอยู่ในสมดุลได้

หรือวัฏภาคของน้ำและไอน้ำในสมดุล เมื่อกำหนดอุณหภูมิให้แน่นอน ความดันก็จะถูกกำหนดตามไปด้วย เนื่องจากความดันไอน้ำมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ

ถ้า $P = 3$ (มี 3 วัฏภาค คือมีน้ำ น้ำแข็ง และไอน้ำอยู่ในสมดุล)

$$F = 3 - P = 0$$

ที่ $F = 0$ นี้เรียกอินแวเรียนท์ (invariant) ไม่มีระดับชั้นความเสรี เพราะจุดที่น้ำ น้ำแข็ง และไอน้ำ อยู่ในสมดุลมีเพียงจุดเดียว เรียกว่าจุดร่วมสาม (triple point) ซึ่งตรงกับอุณหภูมิ 0.0098°C และความดัน 4.58 mmHg

(2) ระบบที่ประกอบด้วย 2 ส่วนประกอบ ($C = 2$) จากสมการ (7.1)

$$F = C - P + 2$$

เมื่อ $C = 2$;

$$F = 4 - P$$

ถ้า $P = 1$ (มี 1 วัฏภาค 2 ส่วนประกอบ เช่น น้ำกับเอทานอล)

$$F = 4 - P = 3$$

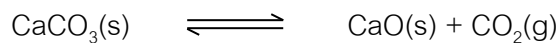
ในระบบนี้ต้องใช้ 3 ตัวแปร เพื่ออธิบายคือ ความดัน อุณหภูมิ และเศษส่วนจำนวนโมลของส่วนประกอบหนึ่ง

ถ้า $P = 2$ (มี 2 วัฏภาค 2 ส่วนประกอบ เช่น สมดุลของไอและสารละลายของของเหลว 2 ชนิด)

$$F = 4 - P = 2$$

ในระบบนี้ เมื่อบอกเพียง 2 ตัวแปรก็จะทราบตัวแปรที่เหลือได้ เช่น เมื่อทราบอุณหภูมิและเศษส่วนจำนวนโมลของสารหนึ่ง ก็สามารถหาค่าความดันไอและเศษส่วนจำนวนโมลในไอได้

ถ้า $P = 3$ (มี 2 วัฏภาค 3 ส่วนประกอบ เช่น ระบบของ CaCO_3 , CaO และ CO_2 ที่สภาวะสมดุล)



$$F = 4 - P = 1$$

ในระบบนี้ ถ้ากำหนดอุณหภูมิของ CO_2 จะทราบความดันของ CO_2 ทันที

(3) ระบบที่ประกอบด้วย 3 ส่วนประกอบ ($C = 3$) เช่น

(ก) ระบบที่ประกอบด้วยแก๊ส เช่น $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ และ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ที่ STP ระบบนี้มี 1 วัฏภาค

$$F = C - P + 2$$

$$\text{เมื่อ } C = 3; \quad F = 5 - P$$

$$\text{ถ้า } P = 1; \quad F = 4$$

(ข) ระบบที่ประกอบด้วยของแข็งและของเหลว เช่น เกลือ 2 ชนิด และน้ำ ระบบนี้มี 3 วัฏภาค 3 ส่วนประกอบ

$$F = 5 - P$$

$$P = 3; \quad F = 2$$

(ค) ระบบที่ประกอบด้วยของเหลว 3 ชนิดคือกรดแอสติติก, คลอโรฟอร์ม และน้ำ เมื่อรวมกันจะได้ 2 วัฏภาค

$$F = 3$$

ตัวแปรทั้งสามคือ ความดัน อุณหภูมิ และเศษส่วนจำนวนโมลขององค์ประกอบหนึ่ง

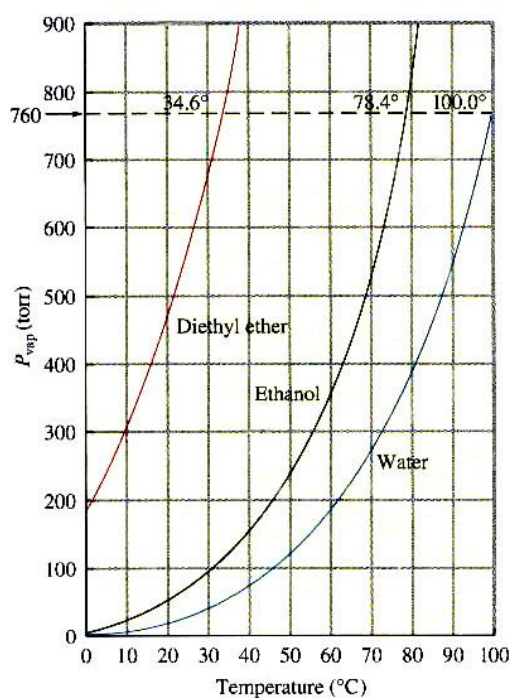
7.2 ระบบที่มีส่วนประกอบเดียว

ในระบบที่มี 1 ส่วนประกอบ หรือระบบของสารบริสุทธิ์ สภาวะสมดุลระหว่างวัฏภาคขึ้นอยู่กับความดันและอุณหภูมิเท่านั้น ซึ่งเมื่อระบุค่าใดค่าหนึ่ง จะสามารถบอกสภาวะทั้งหมดของระบบได้

7.2.1 สมดุลระหว่างของเหลวและไอ

ในการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ เกิดจากการที่โมเลกุลของของเหลวจำนวนหนึ่งมีพลังงานเพียงพอจะหลุดออกจากผิวของของเหลวได้ ซึ่งเรียกว่าการกลายเป็นไอ หรือการระเหย ในขณะที่มีการระเหย ความเข้มข้นของโมเลกุลในสถานะแก๊สเพิ่มมากขึ้น ทำให้มีโมเลกุลจำนวนหนึ่งกลับตัวกลับลงไปของเหลว เรียกกระบวนการนี้ว่าการควบแน่น

ความดันไอที่จุดสมดุล ทำการวัดในขณะที่อัตราการกลายเป็นไอเท่ากับอัตราการควบแน่น ซึ่งเป็นความดันไอสูงสุด มีค่าคงที่ที่อุณหภูมิคงที่ และจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ภาพที่ 7.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันไอของของเหลว 3 ชนิดคือ ไดเอทิลอีเธอร์ เอทานอล และน้ำ จากภาพพบว่าความดันไอของของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเช่นไดเอทิลอีเธอร์ มีค่าความดันไอ 300 mmHg ที่ 10°C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 34.6°C มีค่า 760 mmHg ทั้งนี้เนื่องจากจำนวนโมเลกุลของสารที่มีพลังงานจลน์สูงจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เส้นประในภาพแสดงจุดเดือดปกติของของเหลวที่ความดัน 760 mmHg



ภาพที่ 7.1 ความดันไอของไดเอทิลอีเธอร์ เอทานอล และน้ำ
ที่มา (Zumdahl, 1995, p. 772)

7.2.1.1 อุณหพลศาสตร์ของความดันไอ ความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล (ΔH_{vap}) หมายถึง พลังงานที่ใช้เพื่อทำให้ของเหลว 1 โมลกลายเป็นไอทั้งหมด ค่า ΔH_{vap} นี้บ่งบอกถึงแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของของเหลว ถ้าค่า ΔH_{vap} สูง แสดงว่าแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของของเหลวมีค่าสูง เกิดการกลายเป็นไอได้ยากทำให้มีค่าความดันไอต่ำ คลาเปรอง (B.P.E. Clapeyron) วิศวกรชาวฝรั่งเศส และเคลาซิอุส (R.J.E. Clausius) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ทำการทดลองหาค่าของ ΔH_{vap} ซึ่งพบว่ามีความสัมพันธ์กับความดันไอ และอุณหภูมิสัมบูรณ์ ดังนี้

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (7.12)$$

เมื่อ R คือ ค่าคงที่ของแก๊สมีค่า $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

ΔH_{vap} คือ ความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล มีหน่วยเป็น kJ mol^{-1}

P คือ ความดันไอ

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

C คือ ค่าคงที่

ตัวอย่างที่ 7.1 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) มีความดันไอ 100 mmHg ที่ 34.9°C จงหาความดันไอที่ 80.0°C กำหนดให้ $\Delta H_{\text{vap}} = 39.3 \text{ k J/mol}$

วิธีทำ โจทย์กำหนดให้

$$P_1 = 100 \text{ mmHg} \quad P_2 = ?$$

$$T_1 = 34.9^\circ\text{C} = 308.05 \text{ K} \quad T_2 = 80.0^\circ\text{C} = 353.15 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 39.3 \text{ kJ/mol}$$

จากสมการ (7.2) จะได้ว่า;

$$\begin{aligned} \ln \frac{(100)}{P_2} &= \frac{39.3 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol K}} \left(\frac{308.05 \text{ K} - 353.15 \text{ K}}{(308.05 \text{ K})(353.15 \text{ K})} \right) \\ &= (4726.966 \text{ K})(-4.15 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\ln \frac{(100)}{P_2} = -1.96$$

$$\frac{(100)}{P_2} = e^{-1.96} = 0.14$$

$$P_2 = 714.3 \text{ mmHg}$$

เอทานอล ที่ 80°C มีความดันไอ 714.3 mmHg

จากตัวอย่างที่ 7.1 จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิของเอทานอลเพิ่มขึ้น ความดันไอก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน และมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับของเหลวชนิดอื่นๆ ตารางที่ 7.1 แสดงค่าจุดเดือด ความร้อน และเอนโทรปีของการกลายเป็นไอต่อโมลของของเหลวบางชนิดเมื่อทำการวัดที่ 1 atm จากตารางพบว่าจุดเดือดมีความสัมพันธ์กับการกลายเป็นไอของของเหลวโดยตรง นั่นคือเมื่อจุดเดือดมีค่าสูง ค่า ΔH_{vap} ของของเหลวก็จะสูงตามไปด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้จากแรงระหว่างโมเลกุล เช่น ฮีเลียม (He) ซึ่งเป็นธาตุหมู่ 8A มีค่าจุดเดือดและ ΔH_{vap} ต่ำที่สุด มีเทน (CH_4) มีแรงยึดระหว่างโมเลกุลในสถานะที่ไดเอทิลอีเทอร์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) เป็นโมเลกุลขั้วคู่ จึงมีแรงไดโพล-ไดโพล ส่วนเอทานอล และน้ำ มีพันธะไฮโดรเจน จึงทำให้มีค่าจุดเดือดและ ΔH_{vap} สูงขึ้น

ตารางที่ 7.1 ความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมลของของเหลวบางชนิด

Substance	Liquid \rightleftharpoons Vapor			Vapor \rightleftharpoons Gas		
	T_b (K)	ΔH_{vap} (kJ/mol)	ΔH_{vap} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T_f (K)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔH_{fus} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
He	4.20	0.084	19.660	3.45	0.021	6.280
H ₂	20.38	0.904	44.350	13.95	0.117	8.370
N ₂	77.33	1.777	72.130	63.14	0.720	11.380
O ₂	90.18	6.820	75.600	54.39	0.444	8.160
H ₂ O	373.15	40.656	108.951	273.15	6.009	22.096
SO ₂	263.13	24.916	94.680	197.48	7.401	37.450
CH ₄	111.16	8.180	73.260	190.67	0.941	10.380
C ₂ H ₆	184.52	14.715	79.750	89.88	2.858	31.800
CH ₃ OH	337.85	35.270	104.390	175.25	3.167	18.070

C ₂ H ₅ OH	351.65	38.580	109.700	158.55	5.021	31.670
n- C ₄ H ₁₀	272.65	22.400	82.130	134.80	4.661	34.572
C ₆ H ₆	353.25	30.760	87.070	278.68	10.590	35.296
C ₇ H ₈ (toluene)	393.77	33.480	87.190	-	-	-
CH ₃ COOH	391.45	24.350	61.920	289.76	11.720	40.420

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 196)

สำหรับเบนซีน (C₆H₆) ซึ่งเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว แต่มีจุดเดือดใกล้เคียงกับเอทานอล เนื่องจากการกระจายอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเป็นแบบพันธะไพ (pi-bond) ทำให้แรงระหว่างโมเลกุลของเบนซีน มีความแข็งแรงเท่า ๆ กับพันธะไฮโดรเจนในเอทานอล

หมายเหตุ จุดเดือด (boiling point) หมายถึงอุณหภูมิที่ความดันไอของของเหลวมีค่าเท่ากับ ความดันภายนอก โดยปกติมักทำการวัดที่ความดัน 1 atm (เรียกจุดเดือดที่ความดัน 1 atm นี้ว่า จุดเดือดปกติ) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้ของเหลวจะมีฟองอากาศเกิดขึ้น ซึ่งความดันภายในฟองอากาศ ก็คือความดันไอของของเหลว ในขณะที่ความดันที่กดอยู่โดยรอบก็คือความดันบรรยากาศ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความดันไอในฟองอากาศเท่ากับความดันภายนอก ฟองอากาศจะลอยขึ้นสู่ ผิวหน้าของของเหลว และแตกออก ณ จุดนี้คือจุดเดือดของของเหลวนั่นเอง จุดเดือดของของเหลวจึงมีค่าขึ้นกับความดันภายนอก ดังนั้นในการแสดงค่าจุดเดือดของของเหลวจึงต้องระบุ ความดันในขณะที่ทำการวัดด้วย

7.2.1.2 อุณหภูมิและความดันวิกฤต อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) คืออุณหภูมิสูงสุดที่สารสามารถอยู่ในสถานะของเหลวได้ ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้สารนั้น ๆ จะอยู่ในสถานะแก๊ส และไม่สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ไม่ว่าจะใช้ความดันสูงเพียงใดก็ตาม

ความดันวิกฤต (critical pressure, P_c) คือความดันต่ำสุดที่ใช้ ในการทำให้แก๊ส ควบแน่นที่อุณหภูมิวิกฤต สำหรับอุณหภูมิ และความดันวิกฤตของสารบางชนิด แสดงดังตารางที่ 2.2 (ในบทที่ 2)

เช่นเดียวกันกับจุดเดือดและ ΔH_{vap} ค่า T_c และ P_c มีค่าขึ้นกับแรงดึงดูดระหว่าง โมเลกุลเช่นเดียวกัน โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_c แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีค่ามากพอ ที่จะยึด

โมเลกุลให้อยู่ในสถานะของเหลว แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (สูงกว่า T_C) โมเลกุลมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น จนสามารถเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้ ทำให้สารอยู่ในสถานะแก๊ส

7.2.2 สมดุลระหว่างของเหลว-ของแข็ง

จุดหลอมเหลว หรือจุดเยือกแข็ง คืออุณหภูมิที่ของแข็งและของเหลวอยู่ร่วมกันที่สภาวะสมดุล โดยปกติทำการวัดที่ความดัน 1 atm จึงเรียกว่า จุดเยือกแข็งปกติ ตัวอย่างของของแข็งและของเหลวที่สภาวะสมดุล คือ สมดุลของน้ำและน้ำแข็งที่อุณหภูมิ 0°C ความดัน 1 atm

พลังงานที่ใช้หลอมเหลวของแข็ง 1 โมลที่อุณหภูมิต่ำที่เรียกว่า ความร้อนของการหลอมเหลวต่อโมล (molar heat of fusion, ΔH_{fus}) หรือบางครั้งเรียกว่า ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว

จากตารางที่ 7.1 พบว่า ΔH_{fus} มีค่าต่ำกว่า ΔH_{vap} สำหรับสารชนิดเดียวกัน เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวใช้พลังงานไม่สูงนัก เมื่อเทียบกับการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นแก๊ส เนื่องจากแรงที่ใช้เพื่อแยกโมเลกุลของของแข็งเป็นของเหลวต่ำกว่าแรงที่ต้องใช้เพื่อแยกโมเลกุลของเหลวเป็นแก๊ส

ในการศึกษาการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว สามารถใช้สมการของคลาเปรอง อธิบายได้เช่นเดียวกัน ดังสมการ

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m \Delta V_{\text{fus}}} \quad (7.3)$$

เมื่อ ΔH_{fus} คือ ความร้อนของการหลอมเหลว

T_m คือ จุดหลอมเหลว

ΔV_{fus} คือ ความแตกต่างระหว่างปริมาตรของเหลวและของแข็ง

$$(\Delta V_{\text{fus}} = V_\ell - V_s) \text{ โดยที่ } \Delta V_{\text{fus}} > 0 \text{ ยกเว้นน้ำ}$$

ตัวอย่างที่ 7.2 จุดหลอมเหลวของกำมะถันมอนอคลินิกที่ความดัน 1 atm มีค่า 119.3°C และมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในการหลอมเหลวเท่ากับ $41 \text{ cm}^3/\text{kg}$ จงคำนวณจุดหลอมเหลวที่ความดัน 1000 atm กำหนดให้ $\Delta H_{\text{fus}} = 1765.65 \text{ J/mol}$

วิธีทำ จากสมการ (7.3)

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m \Delta V_{\text{fus}}}$$

$$\Delta P = 1000 - 1 = 999 \text{ atm}$$

$$T_m = 119.3 \text{ }^\circ\text{C} = 392.45 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = \frac{1765.65}{32} = 55.18 \text{ J g}^{-1}$$

$$= \frac{55.18 \text{ J g}^{-1}}{101.325 \text{ J dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}}$$

$$= 0.545 \text{ dm}^3 \text{ atm g}^{-1}$$

$$\Delta V_{\text{fus}} = 41 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1} = 4.1 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$$

แทนค่า;

$$\frac{999 \text{ atm}}{\Delta T_{\text{fus}}} = \frac{0.545 \text{ dm}^3 \text{ atm g}^{-1}}{(392.45 \text{ K})(4.1 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1})}$$

$$\Delta T_{\text{fus}} = 29.5 \text{ K}$$

$$T = 29.5 + 392.45 \text{ K}$$

$$= 422 \text{ K}$$

จุดหลอมเหลวของกำมะถันมอนอคลินิกที่ความดัน 1000 atm คือ 422 K

7.2.3 สมดุลระหว่างของแข็งและไอ

การระเหิด คือกระบวนการที่ของแข็งเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอ ส่วนกระบวนการกลับกันคือการที่ไอบเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งเรียกว่า การพอกพูน (deposition) ตัวอย่างเช่น ลูกเหม็น (แนพทาลีน) เป็นของแข็งที่สามารถระเหิดได้

พลังงานที่ใช้ในการทำให้ของแข็ง 1 โมล ระเหิดเรียกว่าความร้อนของการระเหิดต่อโมล (molar heat of sublimation, ΔH_{sub}) หรือบางครั้งเรียกว่า ความร้อนแฝงของการระเหิด ค่าความร้อนของการระเหิดต่อโมลนี้มีค่าเท่ากับผลรวมของ ความร้อนของการหลอมเหลว และการกลายเป็นไอต่อโมล

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad (7.14)$$

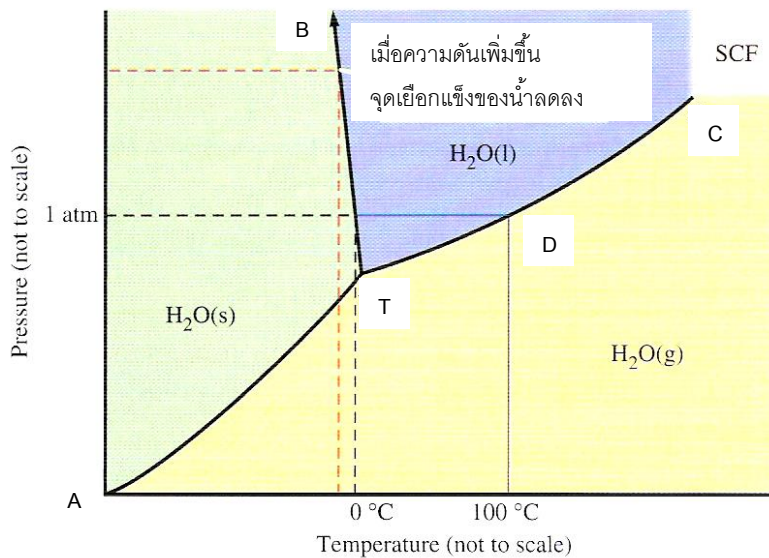
สมการ (7.14) เป็นการพิสูจน์ว่ากฎของเฮสส์เป็นจริง นั่นคือ พลังงานรวมของระบบมีค่าเท่ากัน ไม่ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งไปเป็นไอ (ΔH_{sub}) หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงจากของแข็งเป็นของเหลวก่อน แล้วจึงเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ ($\Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$)

การใช้ประโยชน์ของการระเหิด เช่น การทำฝนเทียม หรือเรียกว่าการล่อเมฆ เนื่องจากเมฆประกอบด้วยละอองน้ำ ซึ่งจะรวมตัวกันเป็นฝนได้ก็ต่อเมื่อก้อนเมฆมีอนุภาคเล็ก ๆ ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางให้โมเลกุลของน้ำเข้ารวมตัวกัน โดยอนุภาคที่ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางนี้ก็คือน้ำแข็งนั่นเอง แต่เนื่องจากต้องเกิดการเย็นตัวลงยิ่งทำให้ผลึกน้ำแข็งเกิดขึ้นไม่ได้จนกว่าจะมีอุณหภูมิต่ำกว่า -10°C ซึ่งเกิดขึ้นได้ยาก ถ้าสภาพอากาศค่อนข้างร้อนและแห้ง แต่สามารถทำให้เกิดผลึกน้ำแข็งได้เร็วขึ้น เมื่อนำน้ำแข็งแห้ง (CO_2) เป็นตัวล่อโดยใช้การโปรยผงน้ำแข็งแห้งที่บริเวณฐานเมฆ เมื่อน้ำแข็งแห้งระเหิดจะดูดความร้อนจากก้อนเมฆรอบๆ อุณหภูมิจึงลดต่ำลงจนสามารถเกิดผลึกน้ำแข็ง และทำให้ฝนตกได้ในที่สุด (Artificial rain enhancement, 2006, retrieved from <http://members.tripod.com/~inScience/rain.htm>)

7.2.4 แผนภาพวัฏภาคของสารที่มีส่วนประกอบเดียว

สารที่มีส่วนประกอบเดียว โดยมากเป็นสารบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น น้ำบริสุทธิ์ กัมมะถัน หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น แผนภาพวัฏภาคของสารดังกล่าวมีดังนี้

7.2.4.1 แผนภาพวัฏภาคของน้ำบริสุทธิ์ ภาพที่ 7.3 แสดงแผนภาพวัฏภาคของน้ำบริสุทธิ์



ภาพที่ 7.3 แผนภาพวิภูภาคของน้ำบริสุทธิ์

ที่มา (Hill, Petrucci, McCreary & Perry, 2005, p. 447)

จากภาพที่ 7.3 เส้นโค้ง AT, BT และ CT แบ่งแผนภาพออกเป็น 3 ส่วน แต่ละส่วนแทนสารในสถานะเดียวคือของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส

เส้นโค้ง AT คือเส้นโค้งการระเหิด (sublimation curve) แสดงสมดุลระหว่างน้ำแข็งกับไอน้ำ เส้นโค้ง TB คือ เส้นโค้งการหลอมเหลว (fusion curve) แสดงสมดุลระหว่างน้ำแข็งกับน้ำ และเส้นโค้ง TC คือ เส้นโค้งของการกลายเป็นไอ (vapor curve) แสดงสมดุลระหว่างน้ำกับไอน้ำ ที่จุดใด ๆ ที่อยู่บนเส้นโค้งดังกล่าว คือ ระบบที่ประกอบด้วย 2 วิภูภาคในสมดุล เช่น ที่จุด D ซึ่งตรงกับความดัน 1 atm อุณหภูมิ 100 °C เป็นจุดที่ น้ำและไอน้ำอยู่ในสมดุลที่ความดันนี้ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น จะพบแต่ไอน้ำในระบบ หรือที่อุณหภูมิ 100 °C ถ้าเพิ่มความดันให้มากกว่า 1 atm ในระบบนี้จะมีเฉพาะน้ำเท่านั้น จากแผนภาพจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 0-100 °C วิภูภาคที่เสถียรที่สุดคือในสถานะน้ำ เมื่อลากเส้นจากความดัน 1 atm ขนานแกนอุณหภูมิ จะตัดกับเส้นโค้งของการหลอมเหลว และเส้นโค้งของการกลายเป็นไอที่ 0 °C และ 100 °C ตามลำดับ ซึ่งก็คือจุดเยือกแข็ง และจุดเดือดของน้ำนั่นเอง จากกฎวิภูภาค จะได้ระดับขั้นความเสรีเท่ากับ 1 ($F = 1$) แสดงว่าจุดต่าง ๆ บนเส้นกราฟ ต้องอาศัยต้องแปร 1 ตัว เพื่อใช้ระบุสถานะของระบบนั้นคือ แต่ละอุณหภูมิจะมีความดันไอของน้ำที่แน่นอน

ที่จุด T เป็นจุดร่วมสาม (triple point) คืออุณหภูมิและความดัน ที่ของแข็งของเหลว และแก๊สอยู่ในสมดุลซึ่งกันและกัน จุดร่วมสามของน้ำตรงกับอุณหภูมิ 0.0098°C ความดัน 0.006 atm (หรือ 611 Pa) ที่จุดนี้จะพบน้ำ น้ำแข็ง และไอน้ำอยู่ในสภาวะสมดุล และมี 3 วัฏภาค

$$\text{จากกฎวัฏภาค; } F = C - P + 2$$

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

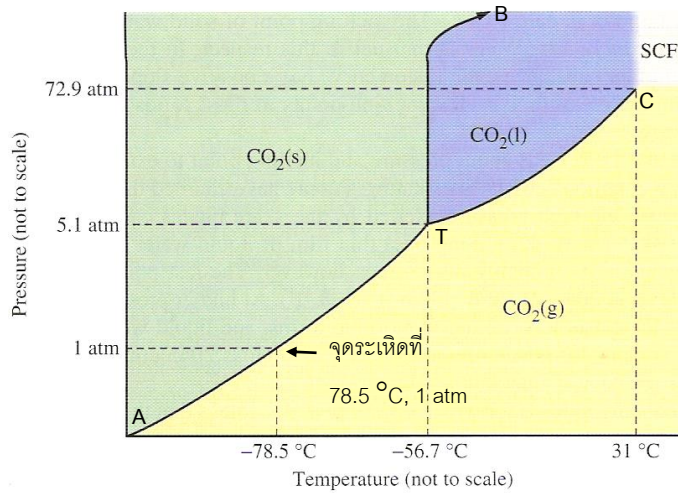
ดังนั้นที่จุดนี้จึงไม่มีระดับชั้นความเสรี นั่นคือไม่สามารถเลือกกำหนดอุณหภูมิหรือความดันได้ตามที่ต้องการ เพราะทั้ง 3 วัฏภาคจะอยู่อย่างสมดุลได้ที่อุณหภูมิเดียว (คือที่ 0.0098°C) และความดันเดียว (คือ 0.006 atm) เท่านั้น ถ้าอุณหภูมิและความดันต่างไปจากนี้ทั้ง 3 วัฏภาคจะไม่สมดุลอีกต่อไป

เมื่อไล่ตามเส้น TC ไปจนถึงจุด C พบว่าน้ำและไอน้ำจะอยู่ในสมดุลจนกระทั่งถึงจุด C ซึ่งที่จุดนี้เรียกว่า จุดวิกฤติ (critical point) เมื่อเลยจุดนี้ไปแล้วแก๊สและของเหลวจะไม่มีขอบเขตที่แบ่งแยกให้เห็นได้ชัดอีกต่อไป ในสภาวะเช่นนี้บางครั้งใช้คำว่าของไหลยิ่งยวด (supercritical fluid, SCF) สำหรับสารนั้น จุดวิกฤติของน้ำตรงกับความดัน 218 atm หรือเรียกว่าความดันวิกฤติ (P_c) และตรงกับอุณหภูมิ 374°C หรือเรียกว่า อุณหภูมิวิกฤติ (T_c) ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 374°C (ตำแหน่ง SCF ในภาพ) การเพิ่มความดันจะไม่สามารถเกิดน้ำได้เลย

ในบริเวณพื้นที่ใด ๆ ของแผนภาพ จะประกอบด้วยสารเพียง 1 วัฏภาคคือบริเวณที่เป็นของแข็ง หรือของเหลวหรือไอเพียงอย่างเดียว จากกฎวัฏภาค จะได้ระดับชั้นความเสรีเท่ากับ 2 ($F = 2$ เมื่อ $C = 1, P = 1$) ดังนั้นในบริเวณนี้จะต้องอาศัยตัวแปร 2 ตัว เพื่อระบุสภาวะของระบบ เช่น ความดัน และอุณหภูมิ นั่นคือต้องกำหนดทั้งความดัน และอุณหภูมิ ให้แน่นอนก่อน จึงจะได้ปริมาตรที่แน่นอน

ที่ความดันสูงมาก ๆ เช่น ที่ความดันมากกว่า $2 \times 10^5\text{ kPa}$ หรือมากกว่า 1000 atm น้ำแข็งสามารถทรงรูปร่างอยู่ได้ 6 แบบด้วยกัน ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า พอลิมอร์ฟิซึม (polymorphism) (Laidler & Meiser, 1999, p. 187) การใช้ประโยชน์ของของไหลยิ่งยวดในทางอุตสาหกรรม เช่นการแยกคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีที่เรียกว่า supercritical fluid chromatography โดยใช้ CO_2 ในสถานะของไหลยิ่งยวด เป็นตัวทำละลาย (Ball, 2003, p. 156)

7.2.4.2 แผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์ ภาพที่ 7.4 แสดงแผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์



ภาพที่ 7.4 แผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์

ที่มา (Hill, Petrucci, McCreary & Perry, 2005, p. 447)

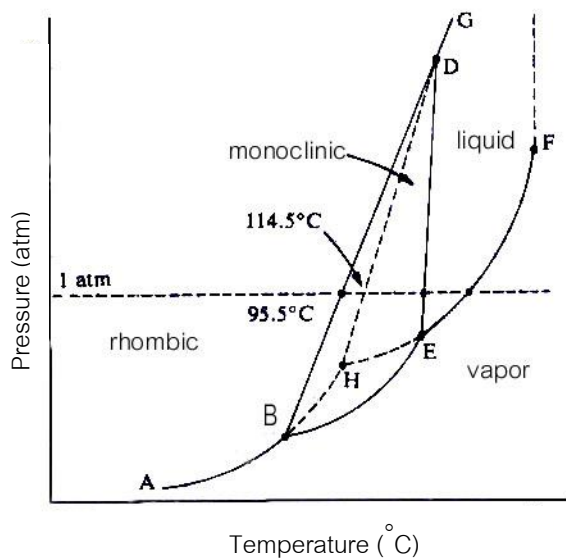
จากภาพที่ 7.4 เส้นโค้ง AT คือเส้นโค้งของการระเหิด เส้นโค้ง BT คือ เส้นโค้งของการหลอมเหลว และเส้นโค้ง CT คือ เส้นโค้งของการกลายเป็นไอ จุดต่าง ๆ บนเส้นโค้งดังกล่าวแสดงสมดุลระหว่าง 2 วัฏภาค โดยมีค่า $F = 1$ ($C = 1, P = 2$) นั่นคือต้องอาศัยตัวแปร 1 ตัว เพื่อใช้ระบุภาวะของระบบ

ที่จุด T คือ จุดร่วมสาม ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส อยู่ในสภาวะสมดุล ที่อุณหภูมิ -56.6°C และความดัน 5.11 atm ที่จุดนี้มีค่า $F = 0$ ($C = 1, P = 3$)

ถ้าลากเส้นจากความดัน 1 atm ขนานแกนอุณหภูมิ จะไม่ตัดกับเส้นโค้งของการหลอมเหลว แต่จะตัดกับเส้นโค้งของการระเหิด ณ จุดที่มีอุณหภูมิ -78.5°C นั่นคือถ้าทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของแข็ง (dry ice) ร้อนภายใต้ความดันปกติ จะเกิดการระเหิด โดยไม่ผ่านการหลอมเหลว

ในบริเวณพื้นที่ใด ๆ ในกราฟจะมีค่า $F = 2$ ($C = 1, P = 1$) ต้องใช้ตัวแปร 2 ตัว เพื่อใช้ระบุภาวะของระบบ ซึ่งก็คืออุณหภูมิ และความดัน

7.2.4.3 แผนภาพวัฏภาคของกำมะถัน ภาพที่ 7.5 แสดงแผนภาพวัฏภาคของกำมะถัน



ภาพที่ 7.5 แผนภาพวัฏภาคของกำมะถัน

ที่มา (Rock, 1983, p. 295)

จากภาพที่ 7.5 กำมะถันในสถานะของแข็งมี 2 รูป อยู่ในสมดุลกัน คือรอมบิก (rhombic) และ มอนอคลิติก (monoclinic) แผนภาพนี้มี 4 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นของแข็ง 2 ส่วนและ ส่วนของของเหลวและแก๊ส ถ้าเพิ่มอุณหภูมิแก่กำมะถันรอมบิกอย่างช้า ๆ อุณหภูมิจะเพิ่มตามเส้น AB จนถึงจุด B กำมะถันรอมบิกจะเปลี่ยนเป็นกำมะถันมอนอคลิติก จากนั้นกำมะถันมอนอคลิติก จะอยู่ในสมดุลกับไอ และมีความดันและอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุด E กำมะถันมอนอคลิติก เริ่มหลอมเหลว เส้น EF แสดงสมดุลระหว่างกำมะถันเหลวและไอ เส้น BD แสดงสมดุลระหว่าง กำมะถันรอมบิกและมอนอคลิติก ส่วนเส้น DE แสดงสมดุลระหว่างกำมะถันมอนอคลิติกและไอ เส้น DG แสดงการหลอมเหลวกำมะถันรอมบิกที่ความดันสูงมาก ๆ ซึ่งกำมะถันรอมบิกจะ เปลี่ยนเป็นกำมะถันเหลว โดยไม่ผ่านกำมะถันมอนอคลิติก และถ้าให้ความร้อนแก่กำมะถัน รอมบิกอย่างรวดเร็ว จะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคตามเส้นประซึ่งเรียกว่าเส้นอุปเสถียร ที่จุด H เรียกว่าจุดเปลี่ยนสถานะ (transition point) ของกำมะถัน ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ของแข็งรูปหนึ่ง เปลี่ยนเป็นอีกรูปหนึ่งของสารเดียวกัน ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ กำมะถันรอมบิกจะเป็นรูปที่เสถียร และ ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ กำมะถันมอนอคลิติกจะเป็นรูปที่เสถียร

บริเวณภายในสามเหลี่ยม BDE เป็นส่วนของกำมะถันมอนอคลิติกที่เสถียร ส่วน บริเวณภายนอกจะอยู่ในรูปของกำมะถันรอมบิก การเปลี่ยนจากกำมะถันรอมบิกเป็นกำมะถัน

มอนอคลิติก ต้องเป็นไปอย่างช้า ๆ จึงจะทำให้เกิดสมดุลง่าย และถ้าเผาแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติกอย่างรวดเร็วจะหลอมกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 113°C โดยไม่เปลี่ยนเป็นแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติก

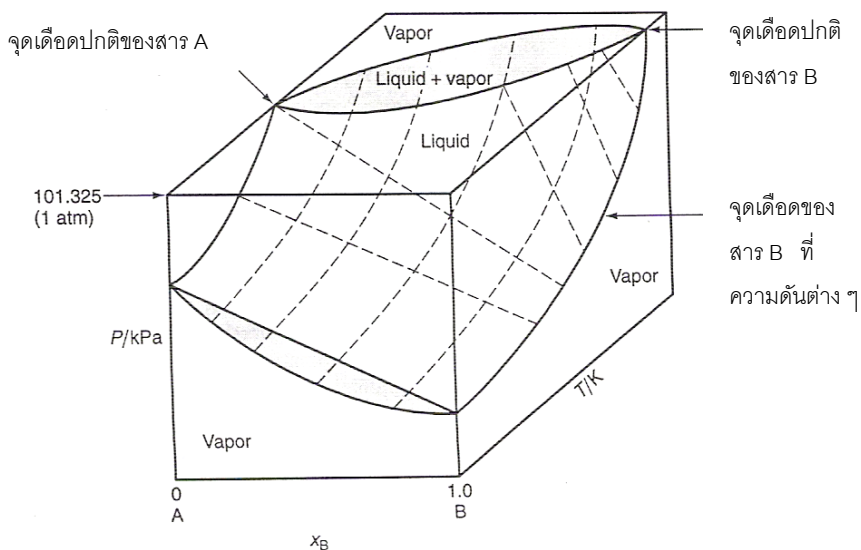
เส้นกราฟ AB และ BE แสดงถึงเส้นโค้งของการระเหิด (sublimation curve) หรือสมดุลงระหว่างแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติกกับไอ และสมดุลงระหว่างแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติกกับไอ ที่ความดันบรรยากาศ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 95.5°C เป็นอุณหภูมิสูงสุดที่จะพบแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติก ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ จะอยู่ในรูปของแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติกซึ่งเป็นรูปที่เสถียรจนถึงอุณหภูมิ 119.3°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่แก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติกหลอมเหลว

ที่จุด B เป็นจุดร่วมสาม ระหว่างแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติก มอนอคลิติก และไอ ส่วนจุด E เป็นจุดร่วมสาม ระหว่างแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติก ของเหลว และไอ

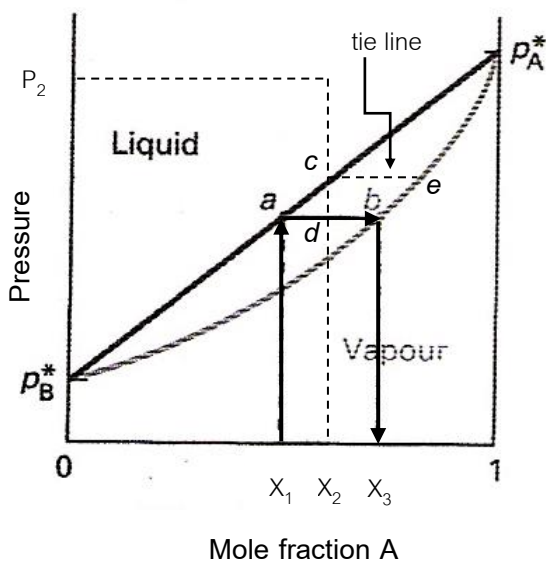
จุด D เป็นจุดร่วมสาม ระหว่างแก๊สอะมัลแกมมอนอคลิติก มอนอคลิติก และของเหลว ซึ่งตรงกับอุณหภูมิ 151°C

7.3 ระบบทวิภาค

จากกฎของวัฏภาค เมื่อระบบมีส่วนประกอบเท่ากับ 2 จัดเป็นระบบทวิภาค (binary system) และถ้ามีเพียงวัฏภาคเดียว จะมีระดับชั้นความเสรีเท่ากับ 3 ($F = 3$) ซึ่งจะต้องใช้ตัวแปร 3 ตัวเพื่อระบุสถานะของระบบ ได้แก่ ความดัน อุณหภูมิ และความเข้มข้นขององค์ประกอบ ซึ่งแสดงเป็นแผนภาพวัฏภาคเป็นแบบ 3 มิติ แต่เนื่องจากแผนภาพแบบ 3 มิติไม่สะดวกต่อการพิจารณา จึงนิยามกำหนดให้ตัวแปรตัวใดตัวหนึ่งคงที่ ภาพที่ 7.6 แสดงแผนภาพวัฏภาคของระบบทวิภาค และจากแผนภาพ 3 มิติ ถ้ากำหนดให้ตัวแปรตัวใดตัวหนึ่งคงที่จะได้แผนภาพแบบ 2 มิติ แผนภาพวัฏภาคในภาพที่ 7.6 สามารถเขียนได้เป็น แผนภาพระหว่างความดันไอกับองค์ประกอบที่อุณหภูมิคงที่ (PX) และแผนภาพระหว่างอุณหภูมิกับองค์ประกอบที่ความดันคงที่ (TX) ภาพที่ 7.7 คือ แผนภาพระหว่างความดันและองค์ประกอบ(PX) ของสาร



ภาพที่ 7.6 แผนภาพวิภูภาคของระบบทวิภาคที่ดำเนินตามกฎของราอูลท์ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 240)

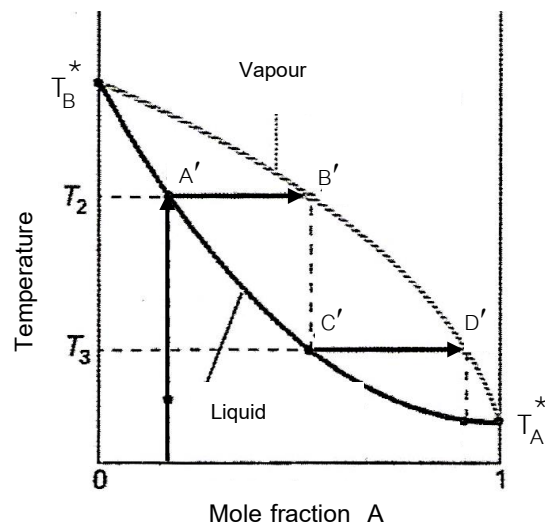


ภาพที่ 7.7 แผนภาพระหว่างความดันกับองค์ประกอบของสารที่มา (Atkins, 1994, p. 246)

จากภาพที่ 7.7 เส้นโค้งเส้นบนคือ เส้นของเหลว (liquid curve) แทนความดันไอรวมซึ่งสัมพันธ์กับเศษส่วนจำนวนโมลของของเหลว ส่วนเส้นล่างคือ เส้นไอ (vapor curve) แทนความดันไอรวมซึ่งสัมพันธ์กับเศษส่วนจำนวนโมลของไอ

จากภาพ ที่ความดัน P_2 ของเหลวที่มีปริมาณ X_2 เมื่อความดันลดลงตามแนวเส้นประจนกระทั่งถึงเส้นของเหลวที่จุด c ของเหลวจะเริ่มกลายเป็นไอ องค์ประกอบต่าง ๆ ในสถานะไอ ได้จากการลากเส้นตามแนวแกน X (เส้นที่ความดันคงที่) หรือเรียกว่า ไทไลน์ (tie line) ตัดเส้นไอที่จุด e เมื่อความดันลดต่ำกว่าจุด c ในระบบจะมี 2 วัฏภาคซึ่งเป็นส่วนของสารในสถานะไอ และของเหลวอยู่ร่วมกัน เมื่อลากไทไลน์ตัดเส้นของเหลวและเส้นไอที่จุด a และจุด b องค์ประกอบของสารในสถานะของเหลวและไอ มีค่าเท่ากับ X_1 และ X_3 ตามลำดับ

แผนภาพระหว่างอุณหภูมิกับองค์ประกอบ (TX) ของระบบของเหลวและไอ แสดงดังภาพที่ 7.8 เมื่อเปรียบเทียบกับภาพที่ 7.7 พบว่าการโค้งลงของกราฟสำหรับสารละลายชนิดเดียวกันจะกลับกัน เนื่องจากองค์ประกอบที่มีความดันไอสูง จะมีจุดเดือดต่ำ



ภาพที่ 7.8 แผนภาพระหว่างอุณหภูมิกับองค์ประกอบ

ทีมา (Atkins, 1994, p. 249)

พื้นที่ใต้เส้นของเหลวในภาพที่ 7.8 เป็นบริเวณของของเหลว เส้นโค้งล่าง คือ เส้นจุดเดือด (boiling point curve) ส่วนบนของกราฟสารละลายจะอยู่ในสมดุลกับไอ เส้นโค้งบน เรียกว่า เส้นควบแน่น (condensation curve) พื้นที่เหนือเส้นโค้งสารจะอยู่ในสถานะไอ

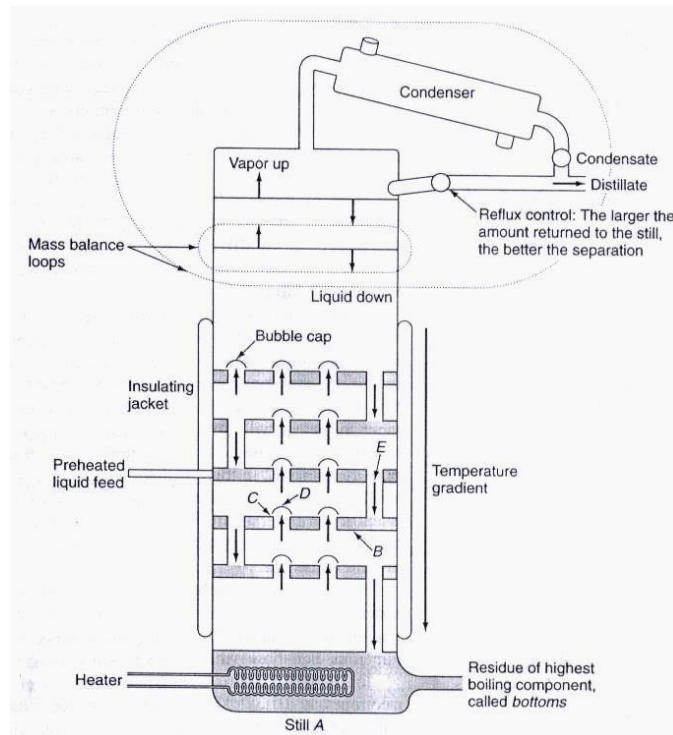
7.3.1 การกลั่นลำดับส่วน

เนื่องจากจุดเดือดของสารละลาย มีความสัมพันธ์กับความดันไอของสารละลาย ตามกฎของราอูลท์ ดังนั้นสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกัน ย่อมมีความดันไอต่างกันไป และเดือดที่อุณหภูมิต่างกันด้วย เมื่อเขียนกราฟระหว่างจุดเดือดของสารละลายกับองค์ประกอบที่ ความดันคงที่ จะได้กราฟลักษณะเดียวกันกับภาพที่ 7.8 ถ้าให้ T_A^* และ T_B^* เป็นจุดเดือดของ องค์ประกอบ A และ B ตามลำดับ จากภาพพบว่า T_B^* มากกว่า T_A^* นั่นคือองค์ประกอบ A มีความดันไอสูงกว่า จึงเดือดเร็วกว่าองค์ประกอบ B เส้นโค้งบน แสดงเศษส่วนจำนวนโมลของ องค์ประกอบ A ในไอที่อยู่ในสมดุล ส่วนเส้นโค้งล่าง แสดงเศษส่วนจำนวนโมลขององค์ประกอบ A ในสารละลาย

จากภาพ เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายที่มีส่วนประกอบตรงตำแหน่ง A' จนเดือด ที่อุณหภูมิ T_2 จะพบว่าในไอมี้องค์ประกอบเท่ากับ B' (ตามไทไลน์) ซึ่งมีองค์ประกอบของ สาร A มากกว่าที่ตำแหน่ง A' และถ้าทำให้ไอที่มีส่วนประกอบที่ตำแหน่ง B' ควบแน่น จะได้ ของเหลวที่จุด C' ซึ่งมีส่วนประกอบของทั้งสาร A และ B เมื่อให้ความร้อนอีกครั้ง จะได้ไอที่มี ส่วนประกอบเท่ากับ D' ซึ่งมีเศษส่วนจำนวนโมลของสาร A มากกว่าที่ตำแหน่ง B' ถ้าทำการกลั่น ซ้ำ ๆ จะได้ไอที่มีองค์ประกอบของสาร A และของเหลวที่มีองค์ประกอบของสาร B เพิ่มขึ้น

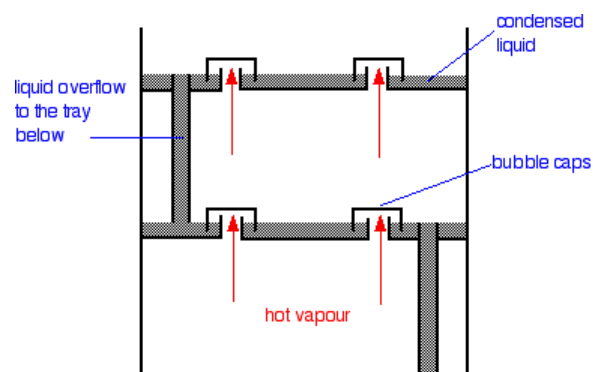
กระบวนการนี้เป็นหลักสำคัญในการกลั่นแยกลำดับส่วน (fractional distillation) แต่ละชั้นตอนในภาพที่ 7.8 คือ $A'B'C'$ และ $B'C'D'$ เรียกว่า ทีโอเรทิกัลเพลต (theoretical plate, TEP) จากภาพถ้าเริ่มที่ตำแหน่ง A' ในคอลัมน์ โดยที่ส่วนบนสุดของคอลัมน์ พบสารที่มี องค์ประกอบเท่ากับที่ตำแหน่ง D' จะได้ว่าคอลัมน์นี้มี TEP เป็น 2

ภาพที่ 7.9 แสดงอุปกรณ์การกลั่นแบบบับเบิลแคป (bubble cap) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ ที่ทำให้การกลั่นลำดับส่วนทำได้อย่างต่อเนื่อง ด้านล่างสุดของคอลัมน์ใช้บรรจุสารละลายและ อุปกรณ์ให้ความร้อน ที่เพลตล่างจะมีอุณหภูมิสูงกว่าเพลตบน (ดังภาพที่ 7.10) พิจารณาเพลตที่มี อุณหภูมิ T_1 ไปยังเพลตที่มีอุณหภูมิ T_2 โดยที่ T_2 น้อยกว่า T_1 ตามแนวลูกศร ab (ภาพที่ 7.11) ไอบางส่วนจะควบแน่น เมื่อทำให้เป็นไออีกครั้งจะทำให้ได้สารที่มีองค์ประกอบ c ($c > a$) ดังนั้น เมื่อไอบานไปยังเพลตที่สูงขึ้นเรื่อย ๆ องค์ประกอบของไอจะเปลี่ยนไปตามแนว $a \rightarrow c \rightarrow e$ จนถึงบริเวณส่วนบนสุดของคอลัมน์ ซึ่งจะผ่านเข้าสู่เครื่องควบแน่นได้เป็นของเหลวบริสุทธิ์ในที่สุด ตัวเลขในภาพที่ 7.11 แสดงถึงจำนวน TEP ของคอลัมน์



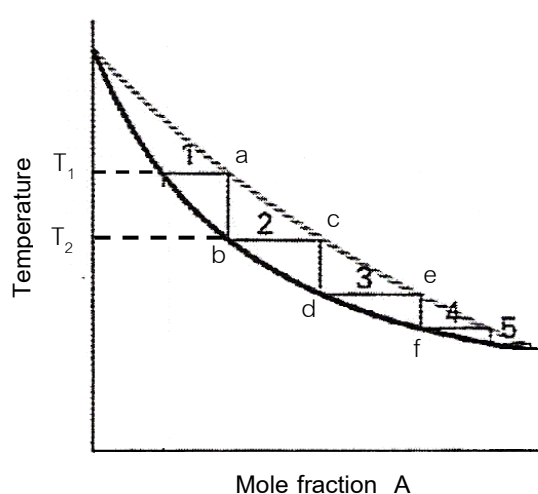
ภาพที่ 7.9 อุปกรณ์การกลั่นแบบบับเบิลแคป

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 243)



ภาพที่ 7.10 ที่ไออเรทีเคิลเฟลต

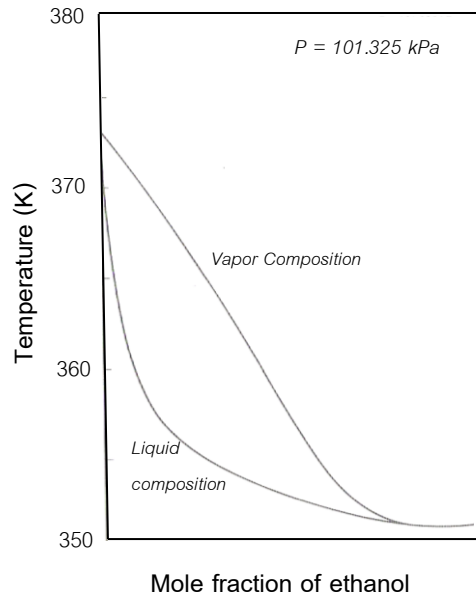
ที่มา (Fractional distillation of ideal mixtures of liquids, 2006, retrieved from <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/idealfract.html>)



ภาพที่ 7.11 แผนภาพแสดงการกลั่นแบบลำดับส่วน
ทีมา (Atkins, 1994, p. 249)

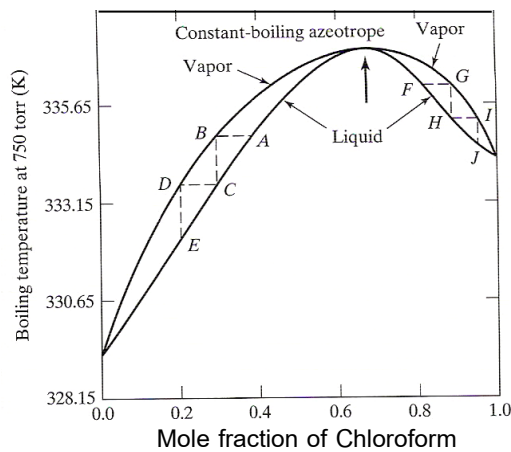
7.3.2 สารผสมคงจุดเดือด

สารละลายที่เป็นไปตามกฎของราอูลท์ ถือว่าเป็นสารละลายสมบูรณ์แบบ และมี ΔH_{soln} เป็นศูนย์ สำหรับสารละลายจริงอาจเกิดการเบี่ยงเบนไปจากกฎของราอูลท์ ถ้าความดันไอของสารละลายต่ำกว่าที่คำนวณได้จากสารละลายอุดมคติ เรียกว่าเกิดการเบี่ยงเบนทางลบ และถ้าความดันไอของสารละลายสูงกว่าที่คำนวณได้จากสารละลายอุดมคติ เรียกว่าเกิดการเบี่ยงเบนทางบวก ถ้าให้ความร้อนแก่สารละลายซึ่งมีองค์ประกอบตรงกับจุดต่ำสุด ในแผนภาพอุณหภูมิและองค์ประกอบ (TX) จะไม่สามารถแยกส่วนประกอบทั้งสองออกจากกันได้ เรียกสารละลายประเภทนี้ว่า สารผสมคงจุดเดือดแบบจุดเดือดต่ำสุด (minimum boiling azeotrope) ดังภาพที่ 7.12 ซึ่งแสดงแผนภาพอุณหภูมิและองค์ประกอบของระบบเอทานอล-น้ำ อุณหภูมิต่ำสุดที่ของผสมทั้งสองกลายเป็นไอ คือที่ 78.2°C ซึ่งเมื่อถึงอุณหภูมินี้ของผสมจะเริ่มกลายเป็นไอแล้วกลั่นตัวกลายเป็นของเหลวบริสุทธิ์ แต่จากภาพพบว่าที่ 78.2°C เศษส่วนจำนวนโมลของเอทานอลเป็น 95.6 และน้ำคือ 0.4 ที่อุณหภูมินี้คือจุดเดือดอซีโทรปต่ำสุด จึงไม่สามารถแยกของผสมออกจากกันได้อีก ในทางปฏิบัติ ถ้าต้องการให้ความบริสุทธิ์ของเอทานอลสูงกว่นี้จะต้องกลั่นแบบ 3 องค์ประกอบ คือเติมเบนซีนลงไป จะทำให้ได้เอทานอลเพิ่มขึ้นเป็น 98 % ซึ่งถือว่าเป็นเอทานอลบริสุทธิ์ (Process for producing absolute alcohol by solvent extraction and vacuum distillation, 2006, retrieved from <http://www.freepatentsonline.com>)



ภาพที่ 7.12 แผนภาพอุณหภูมิและองค์ประกอบของระบบเอทานอล-น้ำ
ที่มา (Rock, 1983, p. 455)

สำหรับสารผสมคงจุดเดือดแบบจุดเดือดสูงสุด (maximum boiling azeotrope) ดังแสดง
ในภาพที่ 7.13 ซึ่งเป็นการเบี่ยงเบนทางลบจากกฎของราอูลท์ ตัวอย่างของระบบนี้ เช่น ระบบของ
คลอโรฟอร์ม-เอซีโตน และระบบของกรดไนตริก-น้ำ เป็นต้น



ภาพที่ 7.13 แผนภาพอุณหภูมิและองค์ประกอบของระบบคลอโรฟอร์ม-เอซีโตน
ที่มา (Raff, 2001, p. 377)

ตารางที่ 7.2 และ 7.3 แสดงตัวอย่างของสารผสมคงจุดเดือดชนิดอื่น

ตารางที่ 7.2 สารผสมคงจุดเดือดแบบจุดเดือดต่ำสุดที่ความดัน 1 atm

Component A	T _b (K)	Component B	T _b (K)	Azeotrope	
				Weight % A	T _b (K)
H ₂ O	373.15	Ethanol	351.45	4.00	351.32
H ₂ O	373.15	2-Propanol	355.65	12.00	353.25
H ₂ O	373.15	1-Chlorohexane	407.65	29.70	364.95
H ₂ O	373.15	Acetophenone	474.75	81.50	372.25
Carbon disulfide	319.35	Iodomethane	315.70	18.60	314.35
Methanol	337.85	Pentane	309.30	7.00	304.00
Acetic acid	391.25	Heptane	371.40	33.00	364.87
Ethyl alcohol	351.45	Benzene	353.25	31.70	341.05

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 245)

ตารางที่ 7.3 สารผสมคงจุดเดือดแบบจุดเดือดสูงสุดที่ความดัน 1 atm

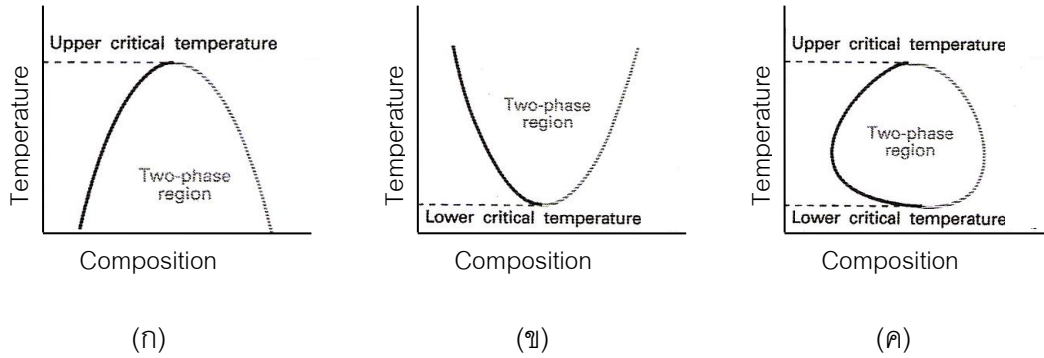
Component A	T _b (K)	Component B	T _b (K)	Azeotrope	
				Weight % A	T _b (K)
H ₂ O	373.15	HNO ₃	359.15	85.60	393.85
Chloroform	334.35	Methyl acetate	330.25	64.35	337.89
Acetic acid	391.25	Butanol	390.25	43.00	393.45
Ethanol	351.45	1-Aminobutane	350.95	82.20	355.35

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 245)

7.3.3 สมดุลระหว่างของเหลวในของเหลว

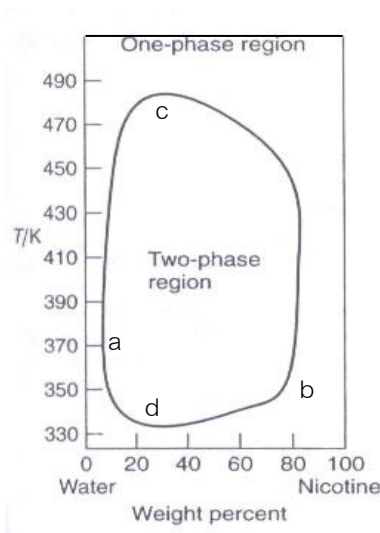
ในระบบทวิภาคเมื่อผสมของเหลว 2 ชนิดเข้าด้วยกัน ของเหลวทั้งสองอาจผสมกันได้ (miscible) ทำให้มีเพียงวัฏภาคเดียว ผสมกันได้บางส่วน (partially miscible) หรือผสมกันไม่ได้เลย (immiscible) ภาพที่ 7.14 (ก) แสดงถึงการผสมกันได้ของสารเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ภาพที่ 7.14 (ข) แสดงถึงการผสมกันได้ของสารเมื่อลดอุณหภูมิ ที่องค์ประกอบและอุณหภูมิใด ๆ ก็ตามที่

อยู่ในบริเวณเส้นที่แยกเป็น 2 ภูมิภาค องค์ประกอบของ 2 ภูมิภาค จะหาได้จากจุดตัดตามเส้น
 ในแนวนอน ผ่านจุดที่กำหนดและขอบของบริเวณ 2 ภูมิภาค



ภาพที่ 7.14 แผนภาพการละลายของของเหลวในของเหลว
 ที่มา (Levine, 1995, pp. 330-331)

สำหรับภาพที่ 7.14 (ค) ของเหลวทั้งสองจะผสมกันได้ที่อุณหภูมิสูงสุดและต่ำสุด
 และจะมี 2 ภูมิภาคระหว่างอุณหภูมิตั้งสองนั้น ตัวอย่างเช่น นิโคตินในน้ำ ดังภาพที่ 7.15



ภาพที่ 7.15 ระบบนิโคติน - น้ำ
 ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 249)

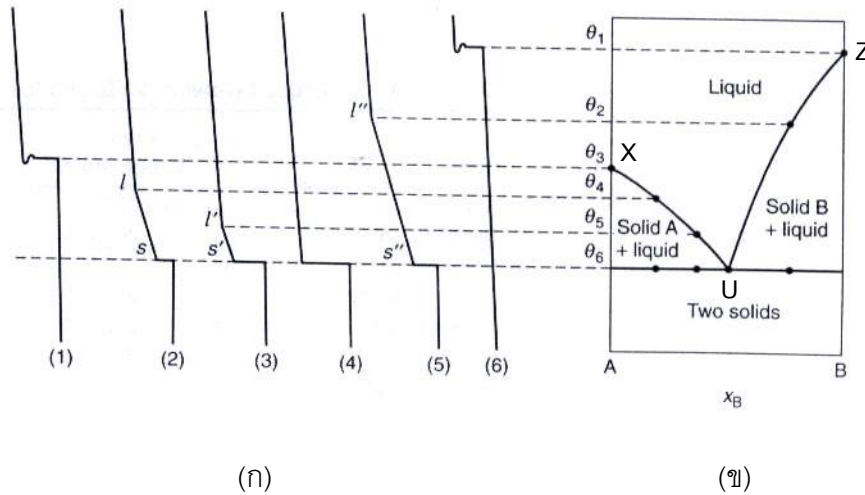
ภาพที่ 7.15 แสดงระบบนิโคติน - น้ำ โดยเริ่มจากการเติมนิโคตินลงไปใต้น้ำบริสุทธิ์
 ที่ 370 K จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารละลายนิโคติน เมื่อเติมนิโคตินลงในน้ำ นิโคตินจะละลาย

ในน้ำจนกระทั่งเติมได้ประมาณ 6% คือที่จุด a ซึ่งเป็นจุดอิ่มตัวของนิโคตินในน้ำ จนถึงจุด b คือ 80% ซึ่งเป็นจุดอิ่มตัวของน้ำในนิโคติน หลังจากนั้นถ้าเติมนิโคตินต่อไปจะได้สารละลายวิภูภาคเดียว สำหรับอุณหภูมิสุดท้ายที่สารจะปรากฏเป็นสองวิภูภาค เรียกว่า อุณหภูมิสารละลายวิกฤต (critical solution temperature) จากแผนภาพจุด c เป็นอุณหภูมิสูงสุดของสารที่จะปรากฏเป็น 2 วิภูภาค จึงเรียกว่าอุณหภูมิอัปเปอร์คอนโซลูต (upper consolute temperature, t_{uc}) และจุด d เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่สารจะปรากฏเป็น 2 วิภูภาคได้เช่นกัน จึงเรียกว่าอุณหภูมิลอเวอร์คอนโซลูต (lower consolute temperature, t_{lc})

7.3.4 สมดุลระหว่างของแข็งและของเหลวในระบบทวิภาค

7.3.4.1 ระบบยูเทกติกอย่างง่าย ระบบยูเทกติก คือ ระบบทวิภาคซึ่งผสมกันเป็นเนื้อเดียวในสภาวะของเหลวแต่ไม่สามารถผสมกันได้ในสภาวะของแข็ง วิธีที่นิยมใช้เพื่อเขียนแผนภาพของสมดุลชนิดนี้คือ การวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) ทำได้โดยนำของแข็ง 2 ชนิดมาผสมกันด้วยอัตราส่วนที่แน่นอน แล้วให้ความร้อนจนกระทั่งละลายและผสมเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงปล่อยให้เย็นตัวลงด้วยอัตราสม่ำเสมอ แล้วเขียนกราฟการเย็นตัว (cooling curve) ได้ดังภาพที่ 7.16 (ก) จากกราฟการเย็นตัวที่ (1) ซึ่งเป็นกราฟการเย็นตัวของสาร A บริสุทธิ์ (0% B) จะแข็งตัวที่อุณหภูมิ θ_3 แล้วปล่อยให้เย็นตัว เมื่อเติม B ลงไปในจำนวนต่าง ๆ กัน เช่น ในกราฟการเย็นตัวที่ (2) เมื่อปล่อยให้ของเหลวเย็นตัวจนถึงอุณหภูมิ θ_4 สาร A จะแข็งตัวออกมา แล้วปล่อยให้เย็นตัวไปเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิ θ_6 สาร B จะแข็งตัวออกมา อุณหภูมิจะคงที่ชั่วขณะจนกระทั่งแข็งตัวหมด ระบบจะมีแต่ของแข็ง A และ B อยู่ร่วมกัน และเป็นไปเช่นเดียวกันในกราฟการเย็นตัวอื่น ๆ จากนั้นนำอุณหภูมิการแข็งตัวและเศษส่วนจำนวนโมลมาเขียนแผนภาพวิภูภาคได้ดังภาพที่ 7.16 (ข) จากภาพพบว่า อุณหภูมิที่ส่วนประกอบทั้งสองแข็งตัวออกมามีค่าเท่ากันคือ θ_6 เรียกอุณหภูมินี้ว่า อุณหภูมิยูเทกติก (eutectic temperature, t_e) สารผสมที่มีองค์ประกอบพอเหมาะที่ทำให้สาร A และ B แข็งตัวพร้อมกัน คือที่องค์ประกอบ u เรียกว่า ของผสมยูเทกติก (eutectic mixture) จากภาพที่ 7.16 (ข) เมื่อเติมสาร B ลงใน A จะทำให้จุดเยือกแข็งของ A ต่ำลงตามเส้น XU หรืออาจเรียกเส้น XU ว่าเส้นการละลาย (solubility curve) ของสาร A ใน B และเส้น UZ เป็นเส้นการละลายของสาร B ใน A ซึ่งเส้น XU และ UZ เป็นเส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับสารละลาย สำหรับคีย์เคมี สามารถหาได้จากความสัมพันธ์เช่นเดียวกันกับการลดลงของจุดเยือกแข็ง ดังนี้

$$\ln X_B = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}(\text{B})}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad (7.21)$$

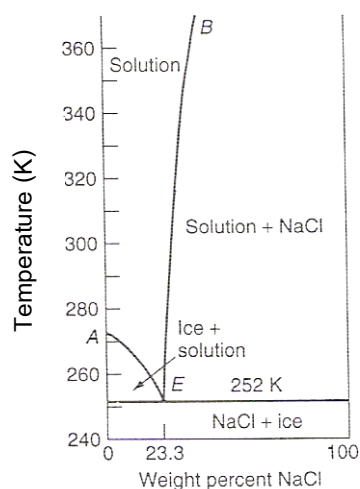


ภาพที่ 7.16 แผนภาพวัฏภาคของระบบยูเทกติก

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 251)

คำว่า ยูเทกติก แปลว่า หลอมได้ง่าย (easily melted) เนื่องจาก ถ้ามีของผสม ยูเทกติกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง t_e ของผสมจะหลอมเหลวทันที

ภาพที่ 7.17 แสดงการละลายของเกลือในน้ำ ซึ่งเป็นแผนภาพระหว่างอุณหภูมิและ ส่วนประกอบของ $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ เริ่มจากน้ำผสมน้ำแข็งที่ 0°C (273.15 K) แล้วเติม NaCl ลงไป NaCl จะละลายในของเหลวแล้วทำให้จุดเยือกแข็งของน้ำลดต่ำกว่า 0°C ถ้าอุณหภูมิต่ำลงและไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม พลังงานภายในของระบบจะคงที่ ส่วน พลังงานที่ทำให้น้ำแข็งหลอมเหลว ได้มาจากการสูญเสียพลังงานจลน์ของโมเลกุลในระบบ เป็นผล ทำให้อุณหภูมิต่ำลง อุณหภูมิจะลดต่ำลงจนถึงจุดเยือกแข็ง (T_f) ระบบจะเข้าสู่ สภาวะสมดุลอีกครั้งหนึ่ง อุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเติม NaCl ลงในน้ำที่ผสมน้ำแข็งคือ -21.1°C (252.05 K) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่น้ำแข็ง NaCl และสารละลายอิ่มตัวของ NaCl อยู่ในสภาวะสมดุล อุณหภูมิของระบบจะคงที่ที่ -21.1°C จนกระทั่งมีความร้อนเข้าไปในระบบ แล้วหลอมน้ำแข็งจนหมดจากนั้นระบบจะเข้าสู่วัฏภาคของเหลว สำหรับระบบยูเทกติกอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 7.4



ภาพที่ 7.17 แผนภาพระหว่างอุณหภูมิและส่วนประกอบของระบบ NaCl – H₂O

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 252)

ตารางที่ 7.4 แสดงระบบยูเทกติกของเกลือชนิดต่าง ๆ ในน้ำแข็ง

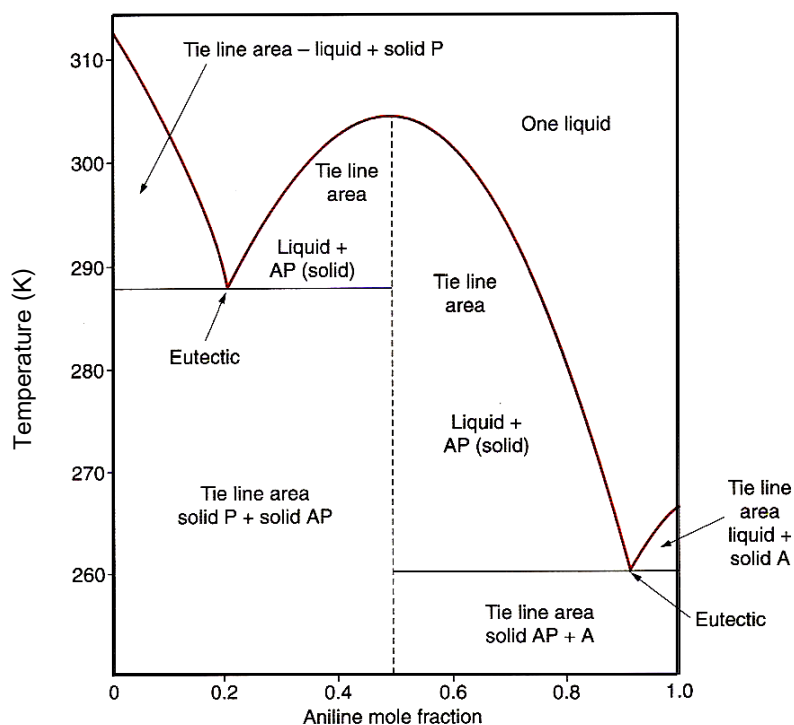
ชนิดของเกลือ	t_e (K)	ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)
NH ₄ Cl	257.70	19.70
KCl	262.40	19.70
NaBr	245.10	40.30
NaCl	252.00	23.30
NaI	241.60	39.00
Na ₂ SO ₄	272.00	3.84

ที่มา (ปริญญา อรุณวิสุทธิ, 2537, หน้า 178)

7.3.4.2 การเกิดสารประกอบใหม่ ในระบบทวิภาคที่มีแรงดึงดูดระหว่างองค์ประกอบมาก จนกระทั่งเกิดเป็นสารประกอบใหม่ได้ และมีองค์ประกอบของสารคงเดิม เรียกว่า สารประกอบประเภทนี้ว่า สารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวแบบคอนกรูเอนต์ (congruent melting compound) ส่วนสารประกอบที่หลอมเหลวแล้ว องค์ประกอบของของเหลวไม่เหมือนองค์ประกอบในสถานะของแข็ง เรียกว่า สารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวแบบอินคอนกรูเอนต์ (incongruent melting compound)

ภาพที่ 7.18 เป็นแผนภาพวัฏภาคของระบบฟีนอล (P) และแอนิลีน (A) ซึ่งเกิดสารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวแบบคอนกรูเอนต์ ให้สารประกอบในสภาพของแข็งที่มีอัตราส่วนโดยโมลเท่ากัน (AP) และสามารถละลายเข้าด้วยกันได้ทั้งหมดในสภาพของเหลว จากภาพพบว่า เส้นตรงในแนวแกน y ที่ตำแหน่งกึ่งกลางภาพ ณ จุดที่อัตราส่วนโดยโมลของแอนิลีนเป็น 0.5 (แสดงสารประกอบ $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ หรือ AP) ได้แบ่งแผนภาพออกเป็นสองส่วนเท่า ๆ กัน โดยครึ่งภาพทางด้านซ้ายแสดงวัฏภาคระหว่าง P และ AP แกน y ด้านซ้ายมือสุดแสดงอุณหภูมิที่สาร P บริสุทธิ์หลอมเหลว เส้นไท่ไลน์แสดงอุณหภูมิยูเทกติกของสารประกอบ P + AP ที่อุณหภูมิ 288 K บริเวณใต้เส้นไท่ไลน์แสดงสารประกอบ P + AP ในสถานะของแข็ง

ส่วนครึ่งภาพทางด้านขวาแสดงวัฏภาคระหว่าง AP และ P แกน y ด้านขวามือสุดแสดงอุณหภูมิที่สาร A บริสุทธิ์หลอมเหลว เส้นไท่ไลน์แสดงอุณหภูมิยูเทกติกของสารประกอบ AP + P ที่อุณหภูมิ 260 K บริเวณใต้เส้นไท่ไลน์แสดงสารประกอบ AP + P ในสถานะของแข็ง บริเวณเหนือเส้นทั้งหมดคือส่วนที่เป็นของเหลว



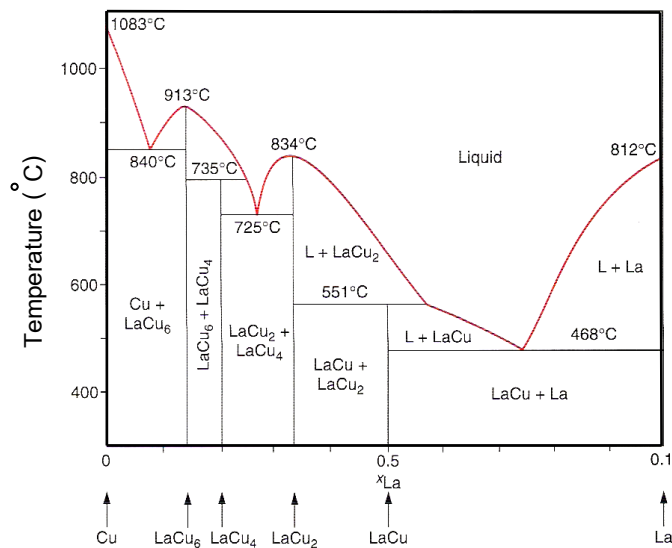
ภาพที่ 7.18 แผนภาพวัฏภาคของระบบฟีนอล-แอนิลีน
ที่มา (Mortimer, 2000, p. 241)

สำหรับสารประกอบที่องค์ประกอบเปลี่ยนแปลงเมื่อหลอมเหลว อาจเกิดขึ้นโดยการสลายตัวเป็นสารประกอบใหม่ ที่มีองค์ประกอบไม่เหมือนเดิม การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้เรียกว่า การหลอมเหลวแบบอินคอนกรูเอนต์ หรือปฏิกิริยาเพอริเทกติก (peritectic reaction) ภาพที่ 7.19 แสดงแผนภาพวัฏภาคของระบบทองแดงและแลนทานัม (Cu-La) ซึ่งเกิดสารประกอบแบบอินคอนกรูเอนต์ ให้สารประกอบใหม่ 4 ชนิด ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันคือ LaCu_6 , LaCu_4 , LaCu_2 และ LaCu

เส้นตรงในแนวแกน y ทั้ง 4 เส้น แสดงตำแหน่งที่เกิดสารประกอบทั้งสี่ แกน y ด้านซ้ายมือสุดแสดงอุณหภูมิที่ Cu บริสุทธิ์หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1083°C เส้นไทไลน์แสดงอุณหภูมิยูเทกติกของสารประกอบ $\text{Cu} + \text{LaCu}_6$ ที่อุณหภูมิ 840°C บริเวณใต้เส้นไทไลน์แสดงสารประกอบ $\text{Cu} + \text{LaCu}_6$ ในสถานะของแข็ง ซึ่งเกิดการหลอมในลักษณะเดียวกันกับวัฏภาค AP (ในภาพที่ 7.18) ทำให้เกิดสารประกอบแบบคอนกรูเอนต์

จากภาพพบว่ามีตำแหน่งที่เกิดสารประกอบแบบคอนกรูเอนต์ 2 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งที่เกิดสารประกอบ LaCu_6 และ LaCu_2 ในขณะที่ตำแหน่งที่เกิดสารประกอบ LaCu_4 และ LaCu มีสภาพที่ต่างออกไป จากเส้นไทไลน์ที่อุณหภูมิ 551°C LaCu หลอมเป็นของเหลวที่เศษส่วนจำนวนโมลของ La เป็น 0.57 พร้อมกับกับของแข็ง LaCu_2 ทำให้บริเวณใต้เส้นไทไลน์ที่อุณหภูมินี้ มีสารประกอบ $\text{LaCu} + \text{LaCu}_2$ ในขณะที่เหนือเส้นไทไลน์แสดงองค์ประกอบของ $\text{La} + \text{LaCu}_2$ ปฏิกิริยาการนี้เรียกว่า การหลอมเหลวแบบอินคอนกรูเอนต์ และจุดที่เกิดปฏิกิริยาการนี้เรียกว่าจุดเพอริเทกติก (peritectic point)

หรือในตัวอย่างระบบทวิภาคของ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ และ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ เกิดสารประกอบคือ $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (สาร A) ซึ่งถ้าได้รับความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 1141°C สาร A จะสลายตัวให้สารประกอบใหม่ คือ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (สาร B) และเรียกอุณหภูมิจุดนี้ว่าจุดหลอมเหลวอินคอนกรูเอนต์ สำหรับระบบนี้ ถ้าเริ่มต้นโดยการให้อุณหภูมิแก่สารสูงประมาณ 1300°C จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึง 1205°C ของแข็ง B เริ่มแยกตัวจากของเหลว และเมื่อถึงอุณหภูมิ 1141°C จะเกิดปฏิกิริยาเพอริเทกติกขึ้น ของเหลวที่มีองค์ประกอบ ณ จุดที่เกิดเพอริเทกติก จะทำปฏิกิริยากับของแข็ง B บางส่วน แล้วเกิดเป็นของแข็ง A สารทั้ง 3 วัฏภาคจะอยู่ด้วยกันที่อุณหภูมินี้จนกระทั่งของเหลวทั้งหมดเปลี่ยนไปเป็น A จากนั้นจะเหลือแค่ 2 วัฏภาคคือ A และ B ถ้าลดอุณหภูมิลงอีก จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ

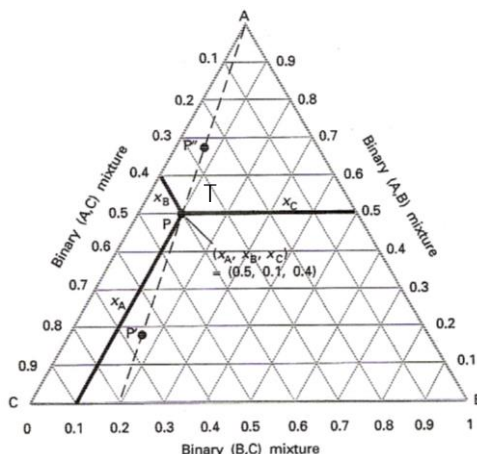


ภาพที่ 7.19 แผนภาพวิภูภาคของระบบทองแดง-แลนทานัม
ทิม่า (Mortimer, 2000, p. 242)

7.4 ระบบไตรภาค

สำหรับระบบที่ประกอบด้วยส่วนประกอบ 3 ส่วน หรือเรียกว่า ระบบไตรภาค (ternary system) จะมืองศาของความอิสระเท่ากับ 5-P ถ้าระบบมีเพียงวิภูภาคเดียว $F = 4$ จะต้องใช้ตัวแปร 4 ตัว ได้แก่ ความดัน อุณหภูมิ และองค์ประกอบ 2 ตัว จึงต้องควบคุมความดันและอุณหภูมิให้คงที่ แล้วเขียนแผนภาพในลักษณะ 2 มิติ โดยใช้หลักที่ว่า ที่จุดใด ๆ ในสามเหลี่ยมด้านเท่า ผลรวมของระยะตั้งฉากกับด้านต่าง ๆ จะเท่ากับความสูงของสามเหลี่ยมนั้น ภาพที่ 7.20 เป็นแผนภาพสามเหลี่ยม (triangular diagram) ซึ่งถูกแบ่งออกด้านละ 10 ส่วนเท่า ๆ กัน แต่ละด้านของสามเหลี่ยมแทนระบบทวิภาค (องค์ประกอบที่ 3 เป็นศูนย์) เช่น ที่จุด T ประกอบด้วย สาร A 50%, B 10% และ C 40% หรือ $X_A : X_B : X_C$ เท่ากับ 0.5 : 0.1 : 0.4

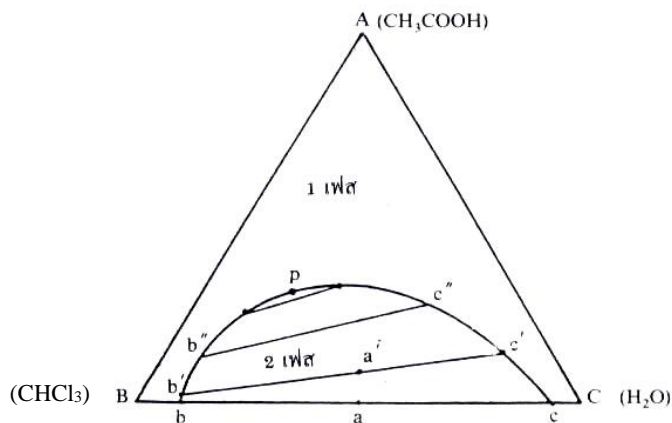
ภาพที่ 7.21 แสดงระบบของน้ำ-คลอโรฟอร์ม-กรดแอสติค ซึ่งเป็นระบบของของเหลวที่ผสมกันได้บางส่วนหนึ่งคู่ โดยที่กรดแอสติค (สาร A) ละลายได้ในคลอโรฟอร์ม (สาร B) และ น้ำ (สาร C) แต่คลอโรฟอร์มและน้ำ ผสมกันได้บางส่วน จากภาพ ที่จุด b เป็นจุดอิมิตัวของสาร C ใน B และที่จุด c เป็นจุดอิมิตัวของสาร B ใน C ที่จุด a อัตราส่วนระหว่างปริมาณของวิภูภาค b ต่อวิภูภาค c มีค่าเท่ากับ ac/ba เมื่อเติมสาร A ลงไปจะทำให้องค์ประกอบทั้งหมดของระบบ



ภาพที่ 7.20 แผนภาพสามเหลี่ยมของระบบไตรภาค

ทีมา (Atkins, 1994, p. 259)

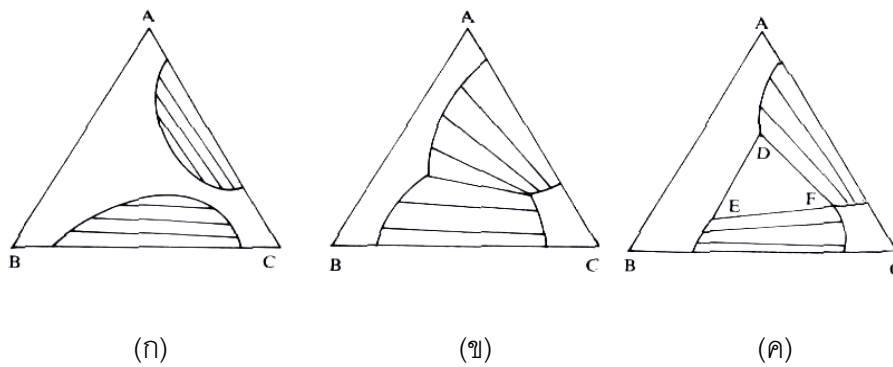
เท่ากับ a' ที่จุด b' และ c' ซึ่งเป็นจุดอิมิตัวของสาร C ใน B และ B ใน C ตามลำดับ เมื่อเติม A ลงไปอีกจุดอิมิตัวของ C ใน B และ B ใน C จะเลื่อนไปเป็น b'' , c'' โทไลน์จะสั้นลงเรื่อยๆ และจะไม่ขนานกัน ในที่สุดจะทำให้ได้เส้นโค้งมาบรรจบกันที่จุด p ซึ่งเรียกว่าจุดวิกฤตไอโซเทอร์มัล (isothermal critical point) หรือจุดเพลต (plait point) โดยที่บริเวณใต้เส้นโค้งจะมี 2 วัฏภาค ส่วนบริเวณที่อยู่เหนือเส้นโค้งจะมีเพียงวัฏภาคเดียว



ภาพที่ 7.21 แผนภาพวัฏภาคของระบบน้ำ-คลอโรฟอร์ม-กรดอะซิติก

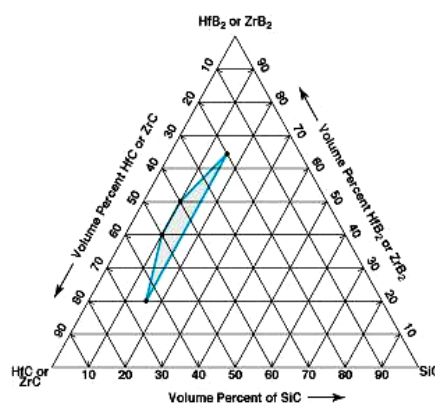
ทีมา (ปริญญา อรุณวิสุทธิ, 2537, หน้า 181)

ภาพที่ 7.22 แสดงแผนภาพวัฏภาคของระบบที่ของเหลวมากกว่า 1 คู่ผสมกันไม่ได้ ในภาพที่ 7.22 (ก) แสดงบริเวณที่ทั้ง 2 วัฏภาคแยกกัน ส่วนภาพ (ข) แสดงบริเวณของ 2 วัฏภาคต่อเนื่องกัน และภาพ (ค) แสดงบริเวณของทั้ง 2 วัฏภาค และ 3 วัฏภาค (บริเวณ DEF)



ภาพที่ 7.22 แผนภาพแสดง A-C และ B-C ผสมกันได้บางส่วนในระบบ A-B-C
ที่มา (ปริญา อรุณวิสุทธิ, 2537, หน้า 182)

ภาพที่ 7.23 แสดงระบบของ ZrB_2 , SiC และ HfB_2 เป็นการปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของเซรามิกส์ที่มีส่วนประกอบของเซอร์โคเนียม และฮาฟเนียม ซึ่งโดยปกติใช้เป็นวัสดุกันความร้อน (thermal-resistance) ที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ เช่น ใช้เป็นวัสดุป้องกันความร้อนที่ผิวของยานอวกาศ ในภาพเป็นระบบไตรภาคเทียม (pseudo-ternary phase diagram) ที่มุมทั้งสามของสามเหลี่ยมเป็นสารตั้งต้น คือ ZrB_2 หรือ HfB_2 , ZrC หรือ HfC และ SiC จากภาพพบว่าสารประกอบที่ได้เป็นของผสมของ ระบบที่ 1 คือ ZrB_2 , ZrC และ SiC หรือระบบที่ 2 คือ HfB_2 , HfC และ SiC แต่จะไม่สามารถสังเคราะห์สารประกอบจากสารตั้งต้นทั้งหมดได้ จึงเรียกว่า ระบบไตรภาคเทียม



ภาพที่ 7.23 ระบบของ ZrB_2 , SiC และ HfB_2

ที่มา (Ceramic composites of ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , and SiC , 2006, retrieved from <http://www.nasatech.com/Briefs/May99/ARC12087.html>)

สรุป

วัฏภาค หมายถึง ส่วนที่เป็นเนื้อเดียวกันของระบบ ที่มีลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกัน และส่วนประกอบ หมายถึง จำนวนที่น้อยที่สุด ที่จำเป็นต้องใช้เพื่อระบุสภาวะของระบบ

ค่าความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล (ΔH_{vap}) หมายถึง พลังงานที่ใช้เพื่อทำให้ของเหลว 1 โมลกลายเป็นไอทั้งหมด คลาเปรอง และเคลาซีอุส พบว่า ΔH_{vap} สัมพันธ์กับความดัน-

ไอ และอุณหภูมิสัมบูรณ์ดังสมการ $\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} + C$ ซึ่งอยู่ในรูปของสมการเส้นตรง

อุณหภูมิวิกฤต คืออุณหภูมิสูงสุดที่สารสามารถอยู่ในสถานะของเหลวได้ ส่วนความดันวิกฤต คือความดันต่ำสุดที่ใช้ในการทำให้แก๊สควบแน่นที่อุณหภูมิวิกฤต

ความร้อนของการระเหิดต่อโมล (ΔH_{sub}) มีค่าเท่ากับผลรวมของ ความร้อนของการหลอมเหลว และการกลายเป็นไอต่อโมล ดังสมการ

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

สารผสมคงจุดเดือดคือ สารละลายที่เบี่ยงเบนไปจากกฎของราอูลท์ เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายที่มีองค์ประกอบหนึ่ง จะไม่สามารถแยกส่วนประกอบทั้งสองออกจากกันได้

ความสัมพันธ์ระหว่างวัฏภาคของสารแต่ละชนิดแสดงได้ด้วยแผนภาพวัฏภาค แผนภาพนี้แสดงบริเวณเสถียรภาพของแต่ละวัฏภาคของสาร คั่นด้วยเส้นที่แสดงสมดุลระหว่าง 2 วัฏภาคที่จุดร่วมสาม ทั้งสามวัฏภาคอยู่ร่วมกันในสมดุล สารที่มีส่วนประกอบเดียว โดยมากเป็นสารบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น น้ำ กำมะถัน หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับระบบทวิภาค มีระดับชั้นความเสรี 3 ต้องใช้ตัวแปร 3 ตัวเพื่อระบุสภาวะของระบบ แสดงเป็นแผนภาพวัฏภาคเป็นแบบ 3 มิติ แต่นิยมกำหนดให้ตัวแปรตัวหนึ่งคงที่ ทำให้ได้แผนภาพ 2 มิติ

ระบบยูเทกติก คือ ระบบทวิภาคซึ่งผสมกันเป็นเนื้อเดียวในสภาวะของเหลวแต่ไม่สามารถผสมกันได้ในสภาวะของแข็ง ระบบทวิภาคที่สารประกอบใหม่ มีองค์ประกอบของสารคงเดิม เรียกว่า สารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวแบบคอนกรูเอนต์ ส่วนสารประกอบที่หลอมเหลวแล้ว

องค์ประกอบของของเหลวไม่เหมือนองค์ประกอบในสถานะของแข็ง เรียกว่า สารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวแบบอินคอนกรีวเอนต์

คำถามท้ายบท

- ในการกลั่นของผสมระหว่างน้ำมันหอมระเหยชนิดหนึ่งกับน้ำด้วยไอน้ำ พบว่าของผสมเดือดที่ 99°C ภายใต้ความดัน 1 atm ณ อุณหภูมินี้จะได้ความดันไอของน้ำเท่ากับ 730 mmHg จากการกลั่นจะได้สารละลาย 10 %wt ของน้ำมัน จากข้อมูลที่ได้ จงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันหอมระเหยชนิดนี้
- เอทิลอีเธอร์มีความดันไอ 401 mmHg ที่ 291 K จงหาความดันไอที่อุณหภูมิ 300 K กำหนดให้ ΔH_{vap} เท่ากับ $26.0 \text{ K J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- ความดันไอของของเหลวชนิดหนึ่งเพิ่มเป็น 2 เท่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 85°C เป็น 95°C จงคำนวณความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมลของสารนี้
- จงคำนวณความดันที่ต้องใช้เพื่อเปลี่ยนจุดเยือกแข็งของน้ำ ไป 1°C กำหนดให้ ΔH_{fus} ของน้ำแข็งมีค่า 333.5 J/g และความหนาแน่นของน้ำและน้ำแข็งเท่ากับ 0.9998 และ 0.9168 g/cm^3 ตามลำดับ
- ทังสเตนบริสุทธิ์หลอมเหลวที่ 3370°C เมื่อเป็นของเหลว มีความดันไอ 5 mmHg ที่ 4337°C และ 60 mmHg ที่ 5007°C จงคำนวณจุดเดือดของทังสเตน
- แนพทาลีน (C_{10}H_8) หลอมเหลวที่ 80°C ถ้าความดันไอของของเหลวมีค่า 10 mmHg ที่ 85.8°C และ 40 mmHg ที่ 119°C และสำหรับของแข็งมีค่า 1 mmHg ที่ 52.6°C จงหา
 - ΔH_{vap} ของของเหลว
 - จุดเดือด
 - ความดันไอที่จุดหลอมเหลว
- ที่ความดัน 1 atm จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของ SO_2 มีค่า 727°C และ -10°C ตามลำดับ สารนี้มีจุดร่วมสามที่ -75.5°C และ $1.65 \times 10^{-3} \text{ atm}$ และจุดวิกฤตที่ 157°C และ 78 atm จากข้อมูลที่กำหนดให้จงเขียนแผนภาพวัฏภาคของ SO_2

บทที่ 8

เคมีไฟฟ้า

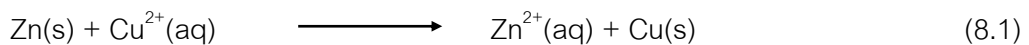
เคมีไฟฟ้าเป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงระหว่างพลังงานเคมีและพลังงานไฟฟ้า นั่นคือ การศึกษาเกี่ยวกับการผลิตและการใช้ไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาทางเคมีที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอน หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นแล้วให้พลังงานไฟฟ้า เรียกว่า เซลล์กัลวานิก ส่วนปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นเองไม่ได้ ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี เรียกว่าเซลล์อิเล็กโทรลิซิส

8.1 ปฏิกิริยารีดอกซ์

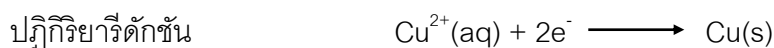
ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) เป็นผลรวมของสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมกันนั่นคือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ซึ่งมีการย้ายอิเล็กตรอนจากอะตอมหนึ่งไปสู่อีกอะตอมหนึ่ง โดยที่

ออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีการสูญเสียอิเล็กตรอนทำให้เลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ส่วนรีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน ทำให้เลขออกซิเดชันลดลง

ตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent, oxidant) คือสารที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่ตัวเองเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนตัวรีดิวซ์ (reducing agent, reductant) คือสารที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน แต่ตัวเองเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างเช่นในปฏิกิริยารีดอกซ์

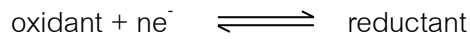


สมการ (8.1) ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาย่อย (หรือ 2 ครึ่งปฏิกิริยา (half reactions)) คือ



ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน Zn มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 2+ โดยที่ Zn เป็นตัวรีดิวซ์ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนในปฏิกิริยารีดักชัน Cu มีเลขออกซิเดชันลดลง จาก 2+ เป็น 0 และ Cu ยังทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

แต่ละครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน รีดักชัน อาจเขียนสรุปได้ดังสมการ

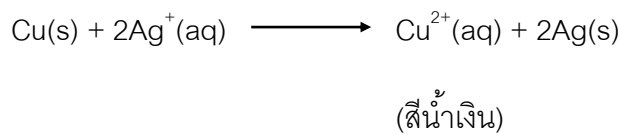


ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ส่วน $n\text{e}^-$ คือการย้าย e^- จำนวน n โมล

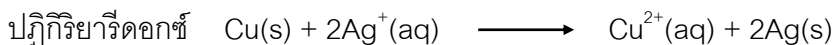
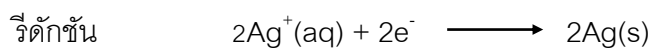
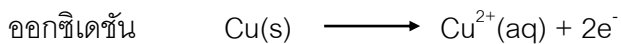
ในปฏิกิริยารีดอกซ์ การเพิ่มขึ้นของเลขออกซิเดชัน จะต้องเท่ากับการลดลง ของเลขออกซิเดชันเสมอ

8.2 เซลล์กัลวานิก

ปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่สามารถทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นได้ จากการทดลองจุ่มลวดทองแดง (Cu) ลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเทรต (AgNO_3) ดังภาพที่ 8.1 สารละลายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารละลายใสไปเป็นสารละลายสีน้ำเงิน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน – รีดักชัน มี 2 ครึ่งปฏิกิริยา คือ

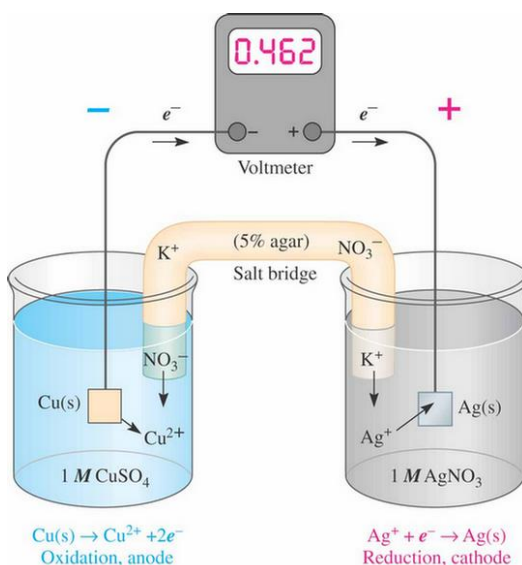


ภาพที่ 8.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของลวดทองแดงในสารละลายซิลเวอร์ไนเทรต

ที่มา (Electrochemical series: metal trees silver nitrate, 2006, retrieved from <http://jchemed.chem.wisc.edu>)

จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยานี้มีการให้และรับอิเล็กตรอนเกิดขึ้น แต่ไม่มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น เนื่องจากเป็นการให้และรับอิเล็กตรอนโดยตรง

ถ้ามีการแยกทั้ง 2 ปฏิกิริยาออกเป็น 2 ครึ่งเซลล์ ดังภาพที่ 8.2



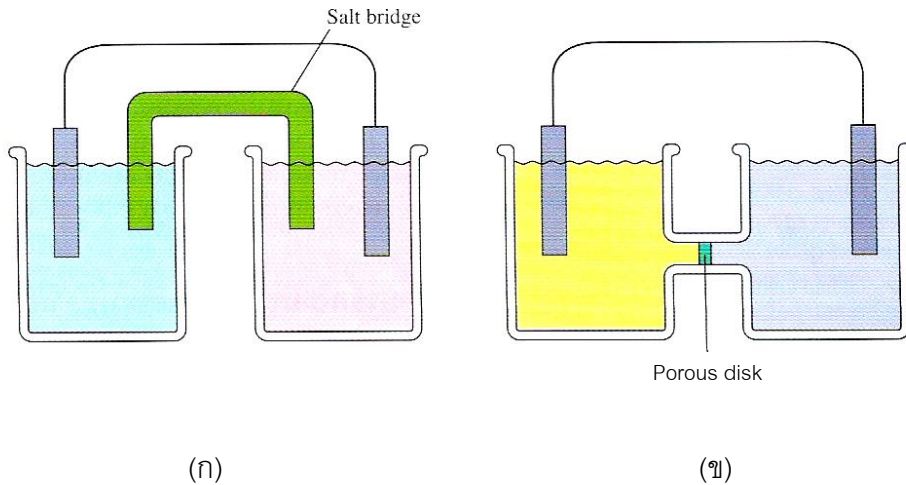
ภาพที่ 8.2 เซลล์กัลวานิก

ที่มา (Kotz & Trieschel, 2003, p. 835)

จากภาพ เซลล์ทางซ้ายมีแผ่นทองแดง (Cu) จุ่มในสารละลาย CuSO_4 และทางขวามีแผ่นเงิน (Ag) จุ่มในสารละลาย AgNO_3 แผ่นเงินและแผ่นทองแดงทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรด (electrode) อิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า แอโนด (anode) หรือขั้วลบ (-) ส่วนอิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่า แคโทด (cathode) หรือขั้วบวก (+)

เมื่อต่อสองครึ่งปฏิกิริยาด้วยเส้นลวด ผ่านเครื่องวัดกระแสไฟฟ้า อิเล็กตรอนจะไหลจากขั้วทองแดงที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งเป็นแอโนด ไปยังขั้วเงินซึ่งเป็นแคโทด

เมื่ออิเล็กตรอนไหลออกจากขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะทำให้ความเข้มข้นของไอออนบวกเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ในขณะที่ขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ก็จะมี ความเข้มข้นของไอออนบวกลดลงเรื่อย ๆ เช่นกัน เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าของทั้ง 2 ครึ่งเซลล์ จึงต้องใช้สะพานเกลือ (salt bridge) หรือแผ่นพรุน (porous plate) เป็นตัวกลางทำหน้าที่ดังกล่าว



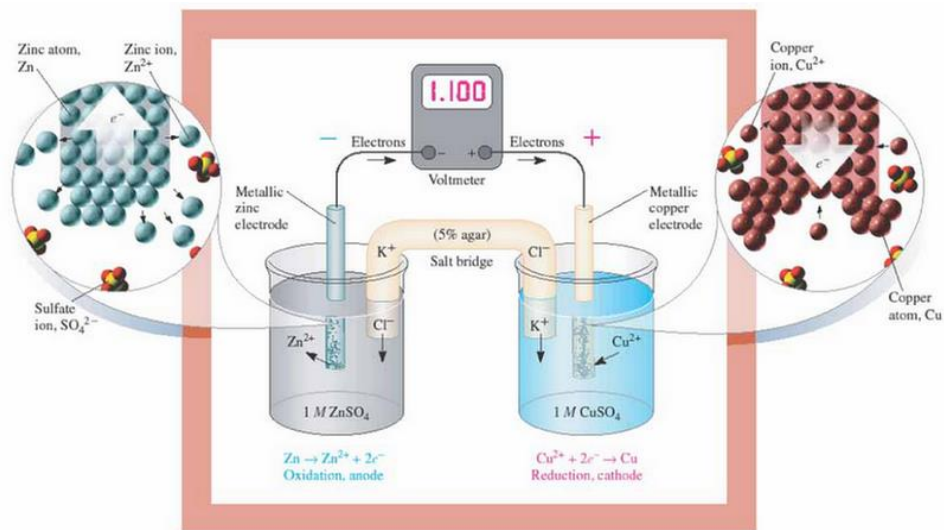
ภาพที่ 8.3 (ก) การใช้สะพานเกลือในเซลล์กัลวานิก

(ข) การใช้แผ่นพรุนในเซลล์กัลวานิก

ที่มา (Zumdahl, 1998, p. 449)

ภาพที่ 8.3 (ก) แสดงการใช้สะพานเกลือ ซึ่งเป็นหลอดแก้วรูปตัวยูค้ำไว้ภายในบรรจุสารละลาย ซึ่งอาจเป็น NaNO_3 หรือ KCl เป็นต้น ขณะเกิดปฏิกิริยา ภายในหลอดแก้วจะมีการเคลื่อนย้ายไอออนลบ (NO_3^- หรือ Cl^-) ไปทางซ้าย ส่วนไอออนบวก (Na^+ หรือ K^+) จะเคลื่อนที่ไปทางขวามือ ทำให้เกิดความเป็นกลางทางไฟฟ้าของทั้งสองครึ่งเซลล์ ส่วนแผ่นพรุน (ภาพที่ 8.3 (ข)) จะยอมให้ไอออนบวกและลบเคลื่อนที่ผ่านได้ และทำหน้าที่ป้องกันการผสมกันระหว่างสารละลายทั้งสองครึ่งเซลล์ บางครั้งเรียกเซลล์ที่ใช้แผ่นพรุนกันว่าเซลล์แดนเนี่ยล ตามชื่อของนักเคมีชาวอังกฤษคือ จอห์น เฟรเดอริก แดเนี่ยล (John Frederic Daniell) ภาพที่ 8.4 แสดงการรวมสองครึ่งเซลล์เข้าด้วยกัน ทำให้เกิดเซลล์กัลวานิก (หรือ เซลล์โวลตาอิก) ตามชื่อนักวิทยาศาสตร์สองคนคือ ลุยจิ กัลวานี (Luigi Galvani) และอเลสซานโดร โวลตา (Alessandro Volta) ซึ่งเป็นผู้ศึกษาเรื่องเซลล์เคมีไฟฟ้าในยุคแรก

ภาพที่ 8.4 แสดงการไหลของอิเล็กตรอนและไอออนในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสังกะสีและทองแดง โดยมีการใช้สะพานเกลือเพื่อให้เป็นกลางทางไฟฟ้า



ภาพที่ 8.4 แสดงการไหลของอิเล็กตรอนและไอออนในเซลล์กัลวานิก
 ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, p. 778)

8.3.1 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

เซลล์กัลวานิกประกอบขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน – รีดักชัน มีลักษณะเป็นการให้อิเล็กตรอนจากตัวที่ถูกออกซิไดซ์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไปที่ตัวถูกรีดิวซ์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชัน อิเล็กตรอนในเซลล์จะไหลจากแอโนด (ขั้วลบ) ตามเส้นลวดไปยังแคโทด (ขั้วบวก) การให้และรับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างสองอิเล็กโทรด จึงมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force หรือ emf) เกิดขึ้น แรงเคลื่อนนี้คือที่มาของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (cell potential) โดยที่ ความต่างศักย์ คือ งานที่จะต้องทำในการเคลื่อนที่ประจุ 1 คูลอมป์ ระหว่างจุดต่างศักย์ 1 โวลท์ หรือเขียนเป็นสมการได้คือ

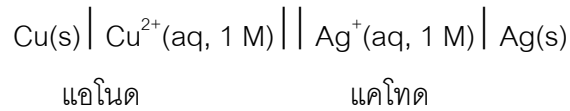
$$1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1} \tag{8.2}$$

การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ใช้เครื่องมือที่เรียกว่า โวลท์มิเตอร์ (voltmeter) แต่ในงานที่ต้องการความแม่นยำจะใช้โพเทนชิโอมิเตอร์ (potentiometer) เนื่องจากไม่มีการสูญเสียพลังงานอันเนื่องมาจากความต้านทานของเครื่องมือ

8.3.2 แผนภาพเซลล์

เพื่อให้เกิดความเข้าใจตรงกัน ได้มีการกำหนดสัญลักษณ์ของแผนภาพเซลล์ (cell diagram) โดยเขียนครึ่งเซลล์แอโนดตามด้วยครึ่งเซลล์แคโทด ใช้สัญลักษณ์เส้นตรงเดี่ยว

ในแนวตั้งคั่นระหว่างวงภาค และใช้เส้นตรงคู่แทนสะพานเกลือหรือแผ่นพอร์น เซลล์กัลวานิกในภาพที่ 8.6 สามารถเขียนแผนภาพเซลล์ได้ดังนี้

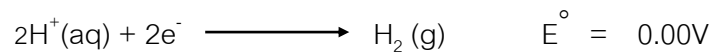


ในงานวิเคราะห์ที่ต้องการความแม่นยำ ควรระบุความเข้มข้น (ในหน่วยโมลาร์, M) หรือแอกติวิตีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไว้ด้วย

8.4 ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน

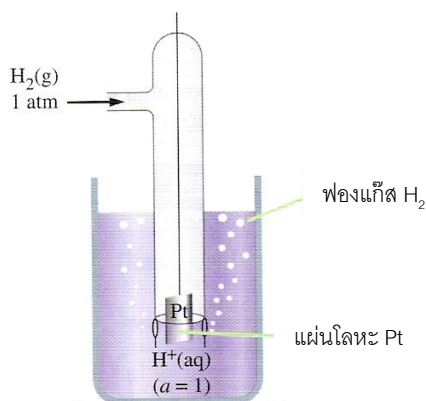
ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ เป็นผลรวมของศักย์ไฟฟ้าของสองครึ่งเซลล์ ค่าที่วัดได้จึงเป็น ศักย์ไฟฟ้าของทั้งสองครึ่งเซลล์เสมอ ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ใด ๆ สามารถหาได้หากกำหนดให้อีกครึ่งเซลล์หนึ่งมีศักย์ไฟฟ้าอ้างอิงเท่ากับศูนย์ ศักย์ไฟฟ้าอื่น ๆ จะเป็นค่าสัมพัทธ์กับค่านี้

ครึ่งเซลล์อ้างอิงที่ใช้คืออิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน (standard hydrogen electrode, SHE) ศักย์ไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน ได้จากปฏิกิริยารีดักชัน กำหนดให้มีค่าเป็นศูนย์



E° เป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานวัดที่สภาวะมาตรฐาน (standard state คือที่ $[\text{H}^{+}] = 1.0 \text{ M}$ และความดันของแก๊ส H_2 เป็น 1 atm)

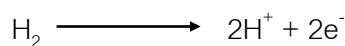
อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐานประกอบด้วยอิเล็กโทรดแพลททินัม (platinum electrode) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรดเฉื่อย จุ่มลงในสารละลายที่มี $[\text{H}^{+}] = 1.0 \text{ M}$ และมีแก๊สไฮโดรเจน ที่ความดัน 1 atm ผ่านสารละลายที่อุณหภูมิ 25°C ดังภาพที่ 8.9



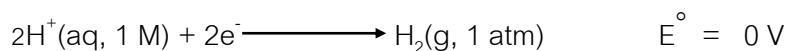
ภาพที่ 8.9 อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน

ที่มา (Hill, Petrucci, McCreary & Perry, 2005, p. 759)

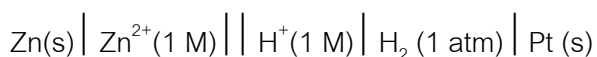
อิเล็กโทรดแพลททินัมมีหน้าที่ 2 ประการ คือ ช่วยให้มีความสามารถในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจน โดยไฮโดรเจนจะเกิดการแตกตัวที่ผิวอิเล็กโทรดเกิดเป็นไฮโดรเจนอะตอมดังสมการ



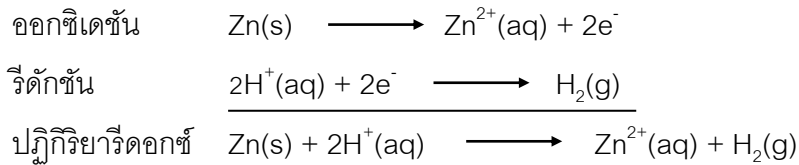
และทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าไปยังวงจรภายนอก ซึ่งที่อุณหภูมิ 25 °C ศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของ H^+ มีค่าเป็นศูนย์ดังสมการ



ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กโทรดที่สภาวะมาตรฐาน (ที่ความเข้มข้น 1.0 M สำหรับสารละลาย หรือที่ความดัน 1 atm สำหรับแก๊ส) คือค่า E° สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐานมีค่าเป็นศูนย์ จึงสามารถนำมาใช้หาศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดอื่น ๆ ได้ เช่น การหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสังกะสี



มีสองครึ่งปฏิกิริยา คือ



เมื่อวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, emf) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่า 0.76 V ซึ่งมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E_{cell}°) สามารถหาได้จากทั้งสองครึ่งปฏิกิริยา คือ

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \quad (8.3)$$

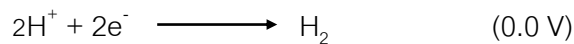
โดยที่ทั้ง $E_{\text{cathode}}^{\circ}$ และ E_{anode}° เป็นค่า E° ที่ได้จากศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน (ค่า E° จากตารางที่ 8.5) สำหรับปฏิกิริยาระหว่าง Zn และ SHE สามารถคำนวณค่า E_{Zn}° ได้ดังนี้

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

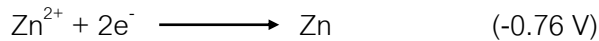
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$

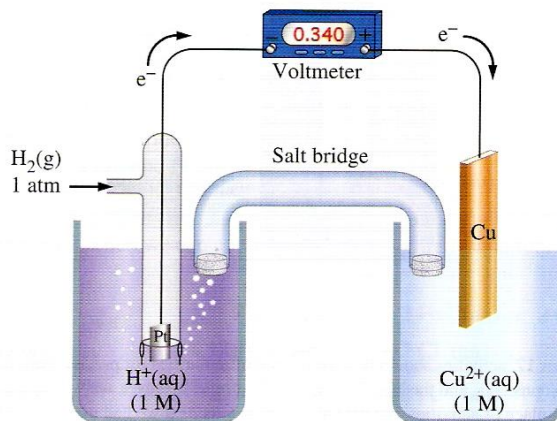
หมายเหตุ $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ}$ หมายถึงศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของ



$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ หมายถึงศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของ



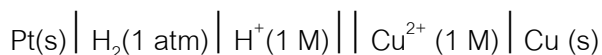
สำหรับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของโลหะชนิดอื่น ๆ สามารถหาได้เช่นเดียวกัน โดยถ้า อิเล็กโทรดไฮโดรเจนต่อเข้ากับอิเล็กโทรดที่รับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า อิเล็กโทรดไฮโดรเจนก็สามารถทำหน้าที่เป็นแอโนดได้ เช่น เมื่อนำ Cu อิเล็กโทรดต่อเข้ากับ SHE ดังภาพที่ 8.5



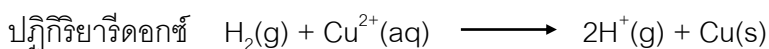
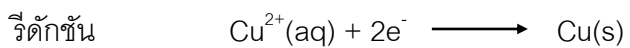
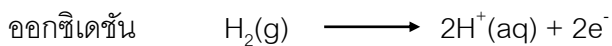
ภาพที่ 8.5 การหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของโลหะทองแดง

ทีมา (Hill, Petrucci, McCreary & Perry, 2005, p. 760)

แผนภาพเซลล์ คือ



มีสองครึ่งปฏิกิริยาคือ



แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่า 0.34 V จากสมการ (8.15) จะได้ว่า

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ}$$

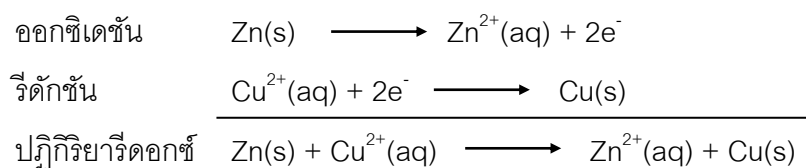
$$0.34 \text{ V} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0$$

ดังนั้น $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$

และสำหรับแผนภาพเซลล์ของ



มีสองครึ่งปฏิกิริยาคือ



E_{cell}° หาได้จากสมการ (8.15)

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\
 &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\
 &= (0.34 \text{ V}) - (-0.76 \text{ V}) \\
 &= 1.10 \text{ V}
 \end{aligned}$$

สำหรับปฏิกิริยาที่ค่า E_{cell}° มีเครื่องหมายบวก ปฏิกิริยาเกิดได้ในทิศทางที่เขียน

สำหรับปฏิกิริยาที่ค่า E_{cell}° มีเครื่องหมายลบ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้แต่จะเกิดขึ้นได้ใน

ทิศทางตรงข้าม

ตารางที่ 8.1 แสดงศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานมีการเรียงตามความสามารถในการเกิดรีดักชัน ส่วนบนสุดมีค่าเป็นลบมากที่สุดเรียงลำดับจนถึงบวกมากที่สุด

ตารางที่ 8.1 ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน

Cathode (reduction)	Half-reaction standard potential, E° (Volts)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	1.09
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	0.70
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	0.54

ตารางที่ 8.1 (ต่อ)

Cathode (reduction)	Half-reaction standard potential, E° (Volts)
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04

ที่มา (McMurry & Fay, 2004, p. 775).

สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานอื่น ๆ ดูได้จากภาคผนวก ค
ในเซลล์กัลวานิก ครึ่งเซลล์ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันสูงกว่า ทำหน้าที่เป็นแคโทด

ข้อสังเกต จากตารางที่ 8.1

E° ที่มีค่าเป็นบวกมากเป็นสารที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่าย



ค่า $E^\circ = +2.87 \text{ V}$ นี้เป็นค่าสูงสุดในตาราง ทำให้ฟลูออรีน เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงที่สุด



ค่า E° เป็นลบมากที่สุด แสดงว่า Li^+ ไม่ชอบเกิดปฏิกิริยาตามทิศทางที่เขียน (ไม่ชอบเกิดปฏิกิริยารีดักชัน) จึงทำให้ Li^+ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่อ่อน (แต่เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง)

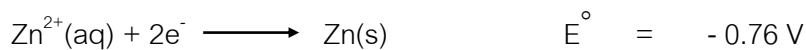
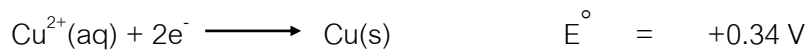
ด้านซ้ายของสมการ ความสามารถของตัวออกซิไดซ์ลดลงจากบนลงล่าง ส่วนด้านขวาของสมการ ความสามารถของตัวรีดิวซ์ เพิ่มขึ้นจากบนลงล่าง

ครึ่งเซลล์ ที่เขียนในตารางเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นแต่ละปฏิกิริยาสามารถเป็นแอโนดหรือแคโทดก็ได้ ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้า (E°) หากเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับ ก็ต้องเปลี่ยนเครื่องหมายเป็นตรงกันข้าม ดังนั้นหากมีการสลับข้างของสมการ ต้องสลับเครื่องหมายของ E°

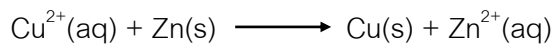
การคูณหรือหารสมการด้วยตัวเลขสัมประสิทธิ์ที่ใช้ดุลสมการไม่มีผลต่อค่า E° เช่น



ภายใต้สภาวะมาตรฐาน สารที่อยู่ทางซ้ายของสมการ จะสามารถทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ทางขวามือของสมการที่อยู่ถัดขึ้นไปด้านบน เรียกว่า กฎแนวทแยง (diagonal rule) เช่น



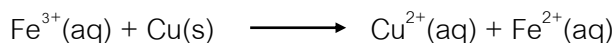
ในกรณีนี้ ปฏิกิริยารวมเกิดขึ้นดังสมการ



โดย Cu^{2+} ทำหน้าที่ออกซิไดซ์ Zn ไปเป็น Zn^{2+}

การคำนวณค่า E° แสดงดังตัวอย่างที่ 8.5 – 8.6

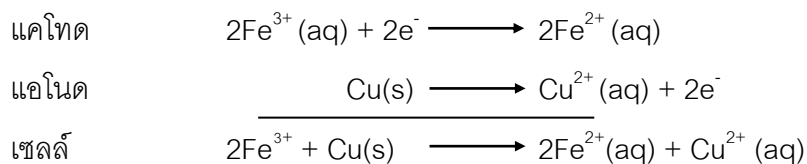
ตัวอย่างที่ 8.1 จงหาค่า E°_{cell} ของเซลล์กัลวานิกต่อไปนี้



วิธีทำ แยกเป็น 2 ครึ่งปฏิกิริยา



ดุลสมการและกลับข้างสมการ เพื่อให้ได้สมการสุทธิตามโจทย์

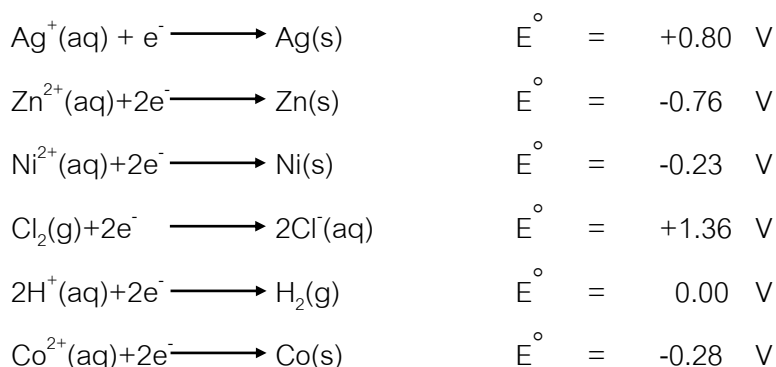


$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\
 &= (0.77\text{V}) - (0.34\text{V}) \\
 &= 0.43\text{V}
 \end{aligned}$$

นั่นคือค่า E_{cell}° ของปฏิกิริยามีค่าเป็น 0.43 V

ตัวอย่างที่ 8.2 จงเรียงลำดับความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดซ์ของธาตุเหล่านี้ Ag^{+} , Zn^{2+} , N^{2+} , Cl_2 , H^{+} และ Co^{2+}

วิธีทำ จากตารางที่ 8.5 และตารางในภาคผนวก ค ธาตุแต่ละตัวมีค่า E° ดังนี้



เนื่องจากธาตุที่มีค่า E° เป็นบวก (+) มาก เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง ดังนั้นจึงเรียงลำดับการเป็นตัวออกซิไดซ์ได้ดังนี้ $\text{Cl}_2 > \text{Ag}^{+} > \text{H}^{+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

8.3 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ งานทางไฟฟ้า และพลังงานอิสระ

กระแสไฟฟ้าเกิดจากการไหลของประจุอิเล็กตรอน ปริมาณ ประจุ Q เคลื่อนที่ผ่านจุดที่กำหนดให้ในเวลา t ด้วยกระแส I หรือเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$Q = It \quad (8.4)$$

เมื่อ Q คือ ปริมาณประจุมีหน่วยเป็นคูลอมบ์ (C)
 โดยที่ 1 coulomb (C) = 1 ampere (A) x 1 second (s)
 I คือ กระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็นแอมแปร์ (A)
 t คือ เวลา มีหน่วยเป็นวินาที (s)

สำหรับปริมาณประจุต่อโมลของอิเล็กตรอน 1 โมล มีค่า 1 ฟาราเดย์ (F)

$$\begin{aligned} 1F &= (e) N_A \\ &= (1.60218 \times 10^{-19} \text{C})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ 1F &= 96,485 \text{ C mol}^{-1} \end{aligned}$$

ส่วนแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, emf) ในเทอมของความต่างศักย์ (มีหน่วยเป็น V) ระหว่างจุด 2 จุดในวงจร คิดเป็นงาน ต่อปริมาณประจุที่มีการเคลื่อนย้าย หรือ

$$\text{emf (V)} = \frac{\text{งาน (J)}}{\text{ปริมาณประจุ (C)}}$$

พิจารณางานทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อให้เซลล์เป็นระบบที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้ งานที่ได้จึงมีเครื่องหมาย (-) เนื่องจากระบบทำงาน นั่นคือ

$$E = \frac{-w}{Q} = \frac{\text{งาน}}{\text{ปริมาณประจุ}}$$

เนื่องจากเซลล์ไฟฟ้าเป็นระบบที่ย้อนกลับได้ งานที่ได้จึงเป็นงานที่มากที่สุด

$$-w_{\text{max}} = QE_{\text{max}} \quad (ก)$$

ค่า Q คือจำนวนโมลของอิเล็กตรอน ซึ่งได้จากจำนวนโมลของอิเล็กตรอน (n) คูณด้วย ปริมาณประจุต่อโมลอิเล็กตรอน (F) นั่นคือ

$$Q = nF \quad (8.5)$$

สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้าที่สภาวะใด ๆ การเปลี่ยนแปลงพลังงานของกิบส์ หาได้จากสมการ

$$w_{\text{max}} = \Delta G$$

จากสมการ (ก);

$$w_{\text{max}} = -QE_{\text{max}} = w_{\text{max}} = \Delta G$$

และจากสมการ (8.23) จะได้ว่า

$$\Delta G = -nFE$$

สำหรับสภาวะมาตรฐาน

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ \quad (8.6)$$

จากสมการ (8.6) ถ้า $\Delta G^\circ < 0$ นั่นคือ ΔG° มีค่าเป็นลบ (-) ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E°) จะมีค่าเป็นบวก (+)

โดยถ้า E° มีค่าเป็นบวก (+) ปฏิกริยาสามารถเกิดขึ้นได้เองในทิศทางที่เขียน

E° มีค่าเป็นลบ (-) ปฏิกริยาไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองในทิศทางที่เขียน

E° มีค่าเป็นศูนย์ ปฏิกริยาอยู่ในสมดุล

ตัวอย่างที่ 8.3 เซลล์กัลวานิกเซลล์หนึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด 2.50 V แต่ในการทดลองเมื่อผ่านอิเล็กตรอน 1.33 โมล เข้าไปในเซลล์ วัดค่าความต่างศักย์ได้ 2.10 V จงหาประสิทธิภาพของเซลล์นี้

วิธีทำ หางานสูงสุดที่เซลล์นี้สามารถทำได้ โดยใช้สมการ

$$Q = nF$$

และ
$$W_{\text{max}} = -QE_{\text{max}}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่เซลล์ควรผลิตได้คือ 2.50 V

$$\begin{aligned} W_{\text{max}} &= -nFE_{\text{max}} \\ &= -(1.33 \text{ mol } e^-)(96,485 \text{ C/mol})(2.50 \text{ J/C}) \\ &= -3.21 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เซลล์ผลิตได้จริงคือ 2.10 V งานที่ได้คือ

$$\begin{aligned} W &= -(1.33 \text{ mol } e^-)(96,485 \text{ C/mol})(2.10 \text{ J/C}) \\ &= -2.69 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

ประสิทธิภาพของเซลล์คือ

$$\frac{W}{W_{\text{max}}} \times 100 = \frac{-2.69 \times 10^5 \text{ J}}{-3.21 \times 10^5 \text{ J}} \times 100 = 83.8\%$$

นั่นคือเซลล์นี้มีประสิทธิภาพ 83.8%

จากสมการ (5.21) ในบทที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG° และ K มีค่าดังสมการ

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln K \\ &= -nFE_{\text{cell}}^\circ\end{aligned}$$

จัดรูปสมการใหม่คือ

$$E_{\text{cell}}^\circ = \frac{RT \ln K}{nF} \quad (8.7)$$

เมื่อ

E_{cell}° คือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (มีค่า $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T คืออุณหภูมิ (K)

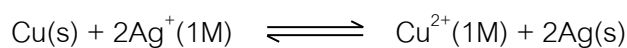
n คือจำนวนโมลอิเล็กตรอนที่เกิดในปฏิกิริยา

F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่า $96,485 \text{ C mol}^{-1}$

เมื่อแทนค่า R , F และ T ที่ 25°C ลงในสมการ (8.25) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}E_{\text{cell}}^\circ &= \frac{RT}{nF} \ln K \\ &= \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{n \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln K \\ E_{\text{cell}}^\circ &= \frac{0.025693 \text{ (V)}}{n} \ln K \quad (8.8)\end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 8.4 จงหาค่า ΔG° และ K ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25°C

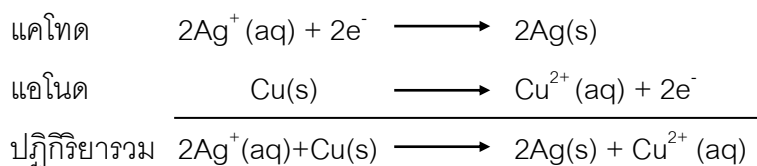


วิธีทำ จากสมการ (8.24)

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

n คือจำนวนโมลของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา คือ 2 โมลอิเล็กตรอน

E_{cell}° ของปฏิกิริยาระหว่าง Cu และ Ag คือ



$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\
 &= (0.80 \text{ V}) - (0.34 \text{ V}) \\
 &= 0.46 \text{ V}
 \end{aligned}$$

จากสมการ (8.24);

$$\begin{aligned}
 \Delta G^{\circ} &= -(2 \text{ mol e}^-)(96,485 \text{ C/mol e}^-)(0.46 \text{ V}) \\
 &= -8.88 \times 10^4 \text{ J}
 \end{aligned}$$

สำหรับค่า K หาได้จากสมการ (8.26) คือ

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.025693 \text{ (V)}}{n} \ln K$$

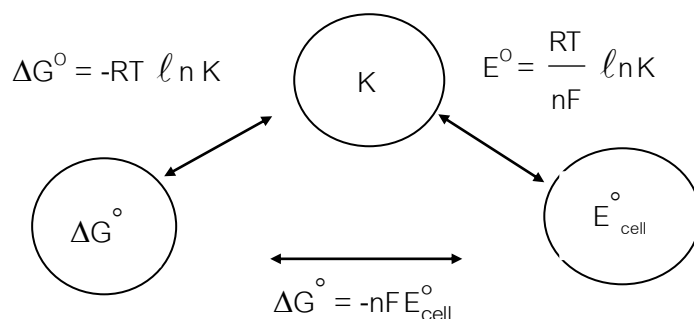
$$0.46 \text{ V} = \frac{0.025693 \text{ (V)}}{2} \ln K$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.46 \text{ (V)}}{0.025693 \text{ (V)}} = 35.81$$

$$K = e^{35.81} = 3.57 \times 10^{15}$$

นั่นคือค่า ΔG° และ K มีค่า $-8.88 \times 10^4 \text{ J}$ และ 3.57×10^{15} ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔG° , K และ E_{cell}° แสดงดังภาพที่ 8.6 และตารางที่ 8.2



ภาพที่ 8.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔG° , K และ E_{cell}°

ที่มา (Hill & Petrucci, 2002, หน้า 792)

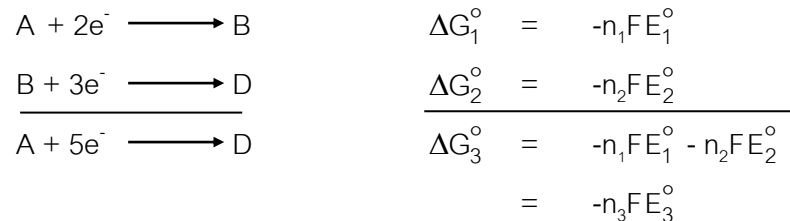
ตารางที่ 8.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔG° , K และ E_{cell}°

ΔG°	K	E_{cell}°	การดำเนินไปของปฏิกิริยา
ลบ (-)	> 1	บวก (+)	ปฏิกิริยาเกิดได้เอง
0	= 1	0	ปฏิกิริยาอยู่ในสมดุล
บวก (+)	< 1	ลบ (-)	ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดในทิศทางที่กำหนดให้แต่จะเกิดในทิศทางตรงกันข้าม

ที่มา (Chang, 2002, p. 779)

8.3.1 การบวกและลบของครึ่งปฏิกิริยา

ในกรณีที่ธาตุชนิดหนึ่ง ๆ มีสถานะออกซิเดชัน ตั้งแต่สามค่าขึ้นไป ถ้ามีการกำหนดศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสองครึ่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่สาม สามารถหาได้โดยใช้วิธีการบวกหรือลบของครึ่งปฏิกิริยา หรือจาก ΔG° ซึ่งเป็นสมบัติที่ขึ้นกับปริมาณ และเป็นไปตามกฎของเฮสส์ ตัวอย่างเช่น



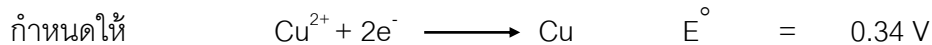
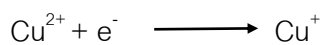
$$\text{ดังนั้น } -n_3FE_3^\circ = -n_1FE_1^\circ - n_2FE_2^\circ$$

$$E_3^\circ = \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ}{n_3} \quad (8.9)$$

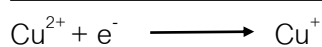
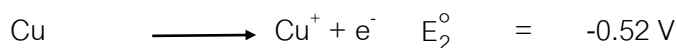
หมายเหตุ ค่า E_1° และ E_2° ในสมการ (8.9) ต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าตามรูปของสมการ โดยถ้าเป็นปฏิกิริยารีดักชัน ให้ใช้ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชันและถ้าเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน ให้ใช้ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานออกซิเดชัน (ค่าลบของรีดักชัน)

การคำนวณตามสมการ (8.9) แสดงดังตัวอย่างที่ 8.5 และ 8.6

ตัวอย่างที่ 8.5 ค่า E° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ มีค่าเท่าไร



วิธีทำ เพื่อให้ได้สมการที่ต้องการ ต้องจัดรูปสมการใหม่ดังนี้

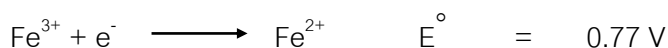
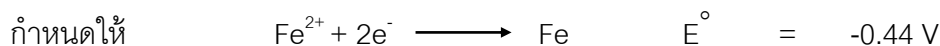


จากสมการ (8.9) จะได้;

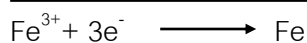
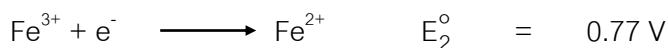
$$\begin{aligned} E_3^\circ &= \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_3} \\ &= \frac{(2)(0.34 \text{ V}) + (1)(-0.52 \text{ V})}{(1)} \\ &= 0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

ค่า E° ของปฏิกิริยา $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+$ มีค่า 0.16 V

ตัวอย่างที่ 8.6 จงหาค่า E° ของปฏิกิริยา $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$



วิธีทำ จัดสมการเพื่อให้ได้สมการสุดท้ายดังนี้



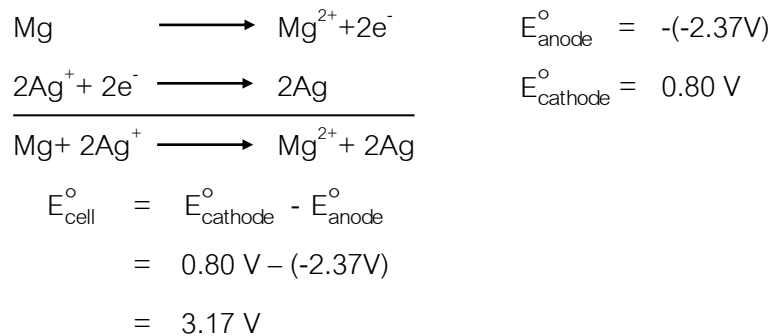
$$\begin{aligned} E_3^\circ &= \frac{(2)(-0.44 \text{ V}) + (1)(0.77 \text{ V})}{(3)} \\ &= 0.297 \text{ V} \end{aligned}$$

ค่า E° ของปฏิกิริยา $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$ มีค่า 0.297 V

ในกรณีของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทั่ว ๆ ไป E_{cell}° สามารถหาได้โดยวิธีเดียวกัน แต่จำนวนโมลอิเล็กตรอนที่ให้ออกไปจากแอโนด (n_1) จะต้องเท่ากับจำนวนโมลอิเล็กตรอนที่รับเข้าไปที่แคโทด (n_2) และถือว่าเป็นจำนวนโมลอิเล็กตรอนรวมของปฏิกิริยา (นั่นคือ $n_1 = n_2 = n_3$) เมื่อเป็นเช่นนั้นจำนวนโมลอิเล็กตรอนจะหักล้างกันและจะได้สมการเต็มในที่สุดนั่นคือ

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาระหว่าง Mg และ Ag^+ ดังสมการ



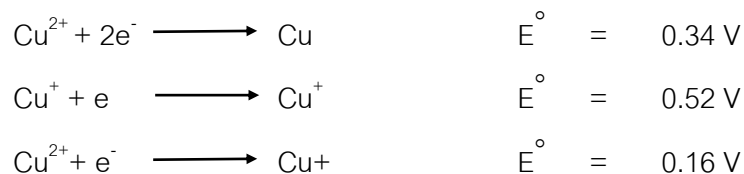
ถ้าใช้สมการ (8.27) และมี $n_1 = n_2 = n_3 = 2$ จะได้ว่า

$$\begin{aligned} E_3^{\circ} &= \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_3} \\ &= \frac{(2)(2.37\text{V}) + (2)(0.80\text{V})}{(2)} \\ &= 3.17\text{V} \end{aligned}$$

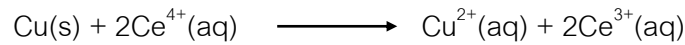
8.3.2 ผังศักย์ไฟฟ้าและดิสพรอพอร์ชันเนชัน

ปฏิกิริยาดิสพรอพอร์ชันเนชัน (disproportionation) คือปฏิกิริยาที่สารตัวหนึ่งสามารถเกิดออกซิเดชันและรีดักชันได้พร้อมกัน

พิจารณาผังศักย์ไฟฟ้าวีรัดักชัน (หรือ ผังศักย์ไฟฟ้าลาติเมอร์, Latimer potential diagram) ของทองแดง ซึ่งประกอบด้วยครึ่งปฏิกิริยาของ



พิจารณาปฏิกิริยาของ



ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์นี้มีความเข้มข้น 1.0 M ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเป็น 1.27 V

ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของ Ce^{4+} ให้มากกว่า 1.0 M ปฏิกิริยาจะเกิดในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มแรงเคลื่อนอิเล็กตรอน และศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นด้วย

แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ (Cu^{2+} หรือ Ce^{3+}) จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลง

8.4.1 สมการแนนสต์

เนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าส่วนใหญ่ มักกำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีค่า 1.0 M และทำการทดลองที่สภาวะมาตรฐาน แต่หากมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย หรือ มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าศักย์ไฟฟ้าก็จะเปลี่ยนไปด้วย พิจารณาสมการ



จากสมการ (5.20) ในบทที่ 5;

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

และจากสมการ (8.6);

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (8.10)$$

สมการ (8.10) นี้ เรียกว่าสมการของแนนสต์ (Nernst equation) ซึ่งเรียกตามชื่อของนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน (Walter Hermann Nernst) สมการ (8.10) อาจเขียนใหม่ได้เป็น

$$E = E^\circ - \frac{(2.303) RT}{nF} \log Q$$

ถ้าทำการทดลองที่ 25 °C (298.15 K) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \frac{2.303 RT}{F} &= \frac{(2.303) (8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298.15 \text{ K})}{96,485 \text{ C mol}^{-1}} \\ &= 0.0592 \text{ J C}^{-1} \\ &= 0.0592 \text{ V} \end{aligned}$$

สมการแนสท์ ที่ 25°C จึงอยู่ในรูปของ

$$E = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad (8.11)$$

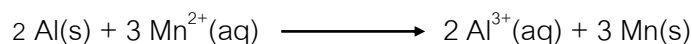
ค่า Q หาได้จากสมการ (n) นั่นคือ;

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

สมการของแนสท์ใช้ได้ทั้งกับครึ่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยารวมของเซลล์

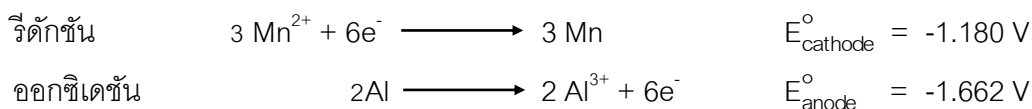
การคำนวณตามสมการ (8.11) แสดงดังตัวอย่างที่ 8.7

ตัวอย่างที่ 8.7 พิจารณาปฏิกิริยาของเซลล์กัลวานิกต่อไปนี้



กำหนดให้ ความเข้มข้นของ Mn^{2+} และ Al^{3+} มีค่า 0.50 และ 1.50 M ตามลำดับ จงหาค่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นี้

วิธีทำ หาค่า E_{cell}° ของปฏิกิริยาจาก 2 ครึ่งปฏิกิริยานั้นคือ



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= -1.18 \text{ V} - (-1.66 \text{ V}) \\ &= 0.48 \text{ V} \end{aligned}$$

จากสมการ (8.11) จะได้ว่า

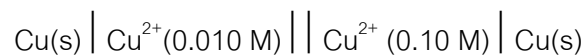
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \\ &= 0.48 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{(1.50)^2}{(0.50)^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E &= 0.48 - \frac{0.0592}{6} (1.26) \\
 &= 0.48 - 0.012 \\
 &= 0.468 \text{ V}
 \end{aligned}$$

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นี้มีค่า 0.468 V

8.4.2 เซลล์ความเข้มข้น

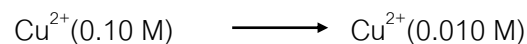
เนื่องจากศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของครึ่งเซลล์ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในแต่ละครึ่งเซลล์ สำหรับเซลล์ทางเคมีไฟฟ้าอาจสร้างจากสองครึ่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบเหมือนกัน แต่แตกต่างกันที่ความเข้มข้น เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่าเซลล์ความเข้มข้น ตัวอย่างเช่น



โดยมีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชันเป็น



จากทั้ง 2 ครึ่งเซลล์ ครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นมากจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันส่วนครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นน้อย จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยารวมของเซลล์คือ



ค่า E°_{cell} สำหรับเซลล์นี้มีค่าเป็นศูนย์เนื่องจากมีครึ่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ส่วนค่า

E_{cell} สามารถคำนวณได้จากสมการ (8.11)

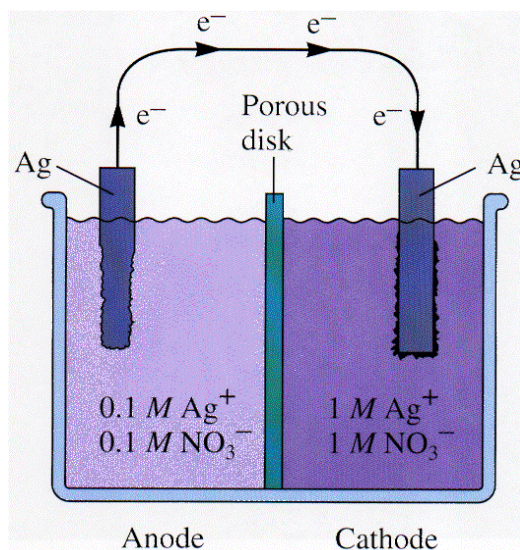
นั่นคือ

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}} &= 0.00 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.010 \text{ M})}{(0.10 \text{ M})} \\
 &= 0 - (-0.0296) \text{ V} \\
 &= 0.0296 \text{ V}
 \end{aligned}$$

เซลล์นี้จึงสามารถผลิตไฟฟ้าได้

ตัวอย่างของเซลล์ความเข้มข้นชนิดอื่น ๆ เช่น





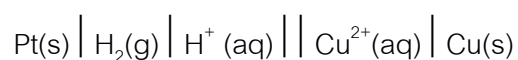
ภาพที่ 8.7 เซลล์ความเข้มข้นของซิลเวอร์

ที่มา (Zumdahl, 1998, p. 464)

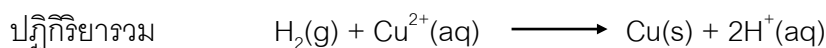
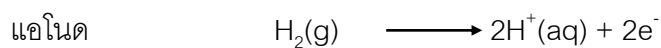
จากภาพที่ 8.7 แอโนด มีความเข้มข้นน้อยกว่า จึงพยายามเพิ่มความเข้มข้น ทำให้เกิดออกซิเดชัน ส่วนปฏิกิริยารีดักชันจะเกิดขึ้นกับครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นมากกว่า อิเล็กตรอนจะไหลจากแอโนด (ขั้วลบ) ไปตามเส้นลวดเพื่อไปรีดิวซ์ Ag^+ ให้เป็น Ag

8.4.3 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง

สมการของเนนสต์ สามารถใช้ประโยชน์ในการหาความเข้มข้นของ H^+ (หรือค่า pH) ได้ พิจารณาสมการ



มีปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์เป็น



ที่ 25°C ;

$$E_{\text{cell}} = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]P_{\text{H}_2}} \quad (\text{ก})$$

ถ้า $[Cu^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ และความดัน $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log [H^+]^2 \\ &= E^\circ - 0.0592 \log [H^+] \\ &= E^\circ + 0.0592 (\text{pH}) \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\text{pH} = \frac{E - E^\circ}{0.0592}$$

วิธีการนี้เป็นการหา pH แบบง่าย แต่ถ้าความเข้มข้นของ Cu^{2+} และ P_{H_2} มีค่าไม่เท่ากับ 1 สมการ (ก) สามารถเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]P_{H_2}} - \frac{0.0592}{2} \log [H^+]^2 \\ &= E' + 0.0592 (\text{pH}) \end{aligned} \quad (\text{ข})$$

ค่า E' ในสมการ (ข) เป็นการรวมเทอม E° และ $\frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]P_{H_2}}$

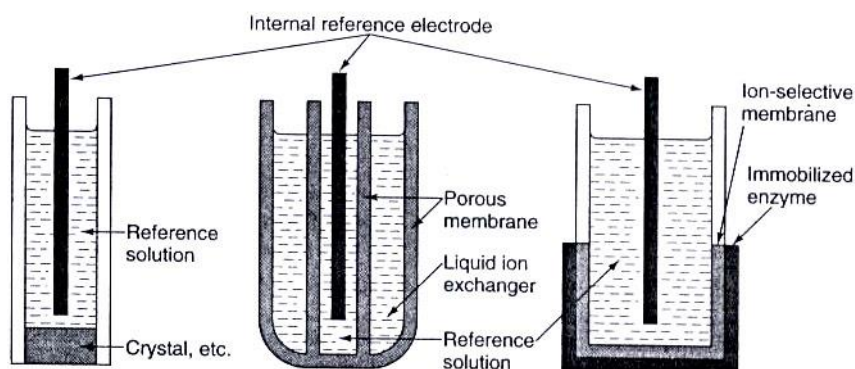
เข้าด้วยกัน เครื่องวัดความเป็นกรดต่างสร้างขึ้นจากพื้นฐานของความสัมพันธ์ตามสมการ (ข) นั้นเอง

เครื่องวัดความเป็นกรดต่างประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว และโพเทนชิโอมิเตอร์ (เครื่องวัดค่าความต่างศักย์) ซึ่งจะวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งคู่ แล้วเปลี่ยนเป็นค่า pH ให้อ่านได้โดยตรง ในการวัดค่าความเป็นกรดต่าง ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจุ่มลงในสารละลายที่ต้องการวัด ในปัจจุบันนิยมใช้ขั้วไฟฟ้า ซึ่งรวม 2 ขั้วไฟฟ้าเข้าด้วยกัน (combination electrode) แล้วอ่านค่าความเป็นกรดต่าง สำหรับเครื่องวัดความเป็นกรดต่างแบบขั้วไฟฟ้าแก้ว ประกอบด้วยเส้นลวด Ag เคลือบด้วย $AgCl$ ในสารละลาย HCl บรรจุอยู่ในหลอดซึ่งมีกระเปาะแก้วบางทำหน้าที่เป็นเยื่อกั้น (glass membrane) ขั้วไฟฟ้านี้เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working หรือ indicator electrode) ส่วนอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่ง ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) หรือขั้วคาไลเมล (ทำจากสารประกอบของเมอร์คิวรีคลอไรด์ (Hg_2Cl_2)) สมการ (ข) อาจเขียนใหม่ในรูปของ pH ได้เป็น

$$\text{pH} = \frac{E - E'}{0.0592}$$

ค่า E' เป็นศักย์ไฟฟ้าที่ได้มาจากทั้งขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และมีค่าคงที่สำหรับขั้วไฟฟ้าคู่นั้น ๆ

สำหรับขั้วไฟฟ้าแก้ว ที่มีความไวต่อไอออนใดไอออนหนึ่งโดยเฉพาะเรียกว่า ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด (ion-selective electrode) ในการวัดค่าพีเอชโดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าแก้วนี้ มีความไวเฉพาะกับ H^+ ไอออน แต่สามารถทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความไวต่อไอออนอื่น ๆ เช่น Na^+ , K^+ หรือ NH_4^+ ได้โดยการเปลี่ยนเยื่อกั้น (membrane) ที่ทำด้วยผลึกอย่างอื่น เช่น ถ้าทำด้วยผลึก แลนทานัมฟลูออไรด์ (LaF_3) ขั้วไฟฟ้าสามารถใช้วัดไอออน F^- ได้หรือถ้าทำด้วย Ag_2S สามารถใช้วัดไอออนของ Ag^+ และ S^{2-} ได้ ภาพที่ 8.8 แสดงไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด



ภาพที่ 8.8 ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

ที่มา (Laidler & Meiser, 1999, p. 329)

8.5 การแยกสลายด้วยไฟฟ้า

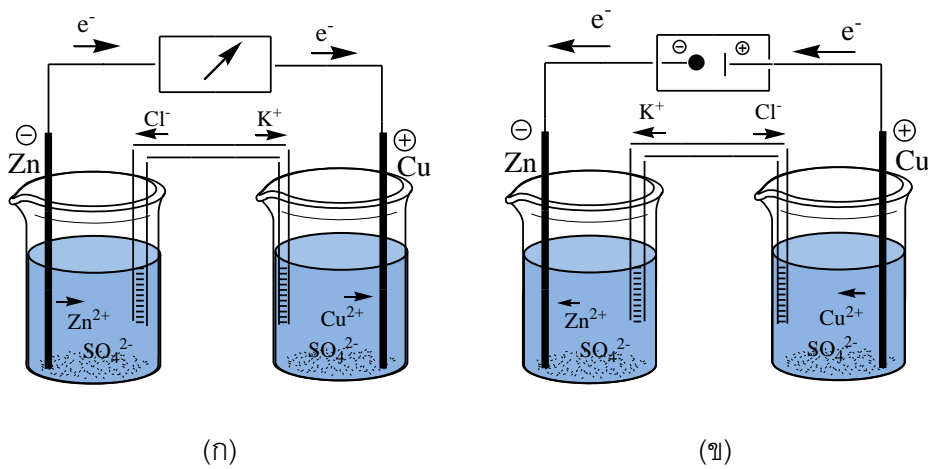
การแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) เป็นปรากฏการณ์ที่ใช้พลังงานทางไฟฟ้า ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น

ศักย์ไฟฟ้าที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดการแยกสลายด้วยไฟฟ้าขึ้น เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าแตกตัว (decomposition potential, E_d) ซึ่งอาจเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับ (E_{rev}) มีค่าดังตารางที่ 8.1 แต่ในหลายกรณีศักย์ไฟฟ้าแตกตัว (E_d) มีค่ามากกว่าศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับ (E_{rev}) โดยเฉพาะเซลล์ที่มีแก๊สเกิดขึ้น ส่วนที่เกินนี้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (over potential, E_{ov})

$$E_d = E_{rev} + E_{ov} \tag{8.12}$$

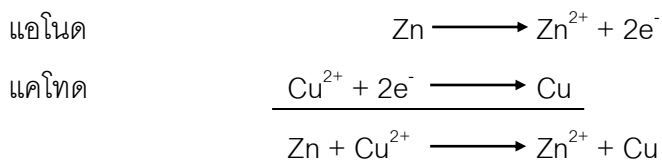
โดยที่ E_{ov} เป็นศักย์ไฟฟ้าเกินตัว
 E_{rev} เป็นศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับ
 E_d เป็นศักย์ไฟฟ้าแตกตัว

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้า มีลักษณะโดยทั่วไปคล้ายกับเซลล์กัลวานิก แตกต่างกันที่มีการเพิ่มแหล่งกำเนิดไฟฟ้าเข้าไปในวงจรดังภาพที่ 8.8

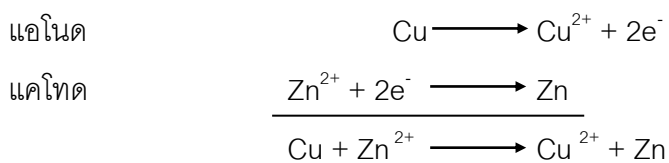


ภาพที่ 8.8 (ก) เซลล์กัลวานิก และ (ข) เซลล์อิเล็กโทรไลต์

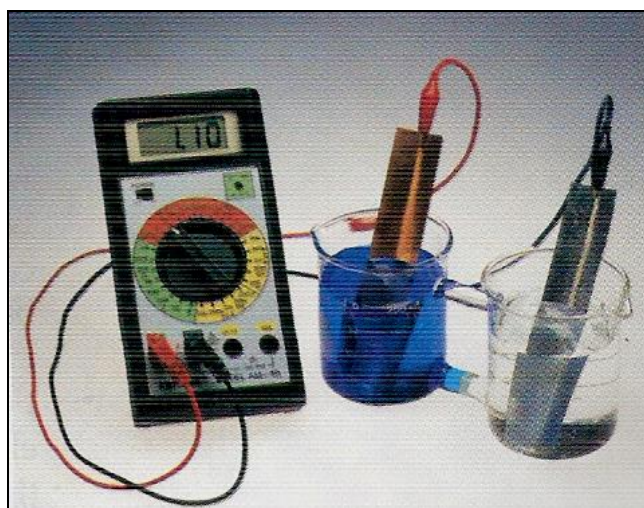
โดยที่สำหรับเซลล์กัลวานิก ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่า 1.10 V และมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



อิเล็กตรอนไหลจากแอโนด (ขั้วลบ (-)) ไปยังแคโทด (ขั้วบวก (+)) ส่วนเซลล์อิเล็กโทรไลต์จะต้องมีการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ต้องมียุคค่ามากกว่า 1.10 V



อิเล็กตรอนไหลจากแคโทด (ขั้วลบ (-)) มายังแอโนด (ขั้วบวก(+)) เนื่องจากที่แอโนด Cu ละลายออกไป ที่แคโทด Zn ไปเคลือบที่อิเล็กโทรด กระแสไฟฟ้าในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ได้มาจากการไหลของอิเล็กตรอน (เช่น จากแบตเตอรี่ซึ่งเป็นเซลล์กัลวานิก) อิเล็กตรอนไหลจากแอโนดของเซลล์กัลวานิกไปยังขั้วหนึ่งของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดรีดักชันขึ้นที่ขั้วนี้ (ขั้วที่เกิดรีดักชันคือขั้วแคโทด) ส่วนที่แคโทดของเซลล์กัลวานิกต้องการอิเล็กตรอนจึงดึงอิเล็กตรอนจากเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดออกซิเดชันขึ้นที่ขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะเห็นได้จากภาพที่ 8.9 แสดงเซลล์กัลวานิก ในรูปแบบของเซลล์แดเนียลโดยมีแผ่นพูนทำหน้าที่แทนสะพานเกลือ



ภาพที่ 8.9 เซลล์แดเนียล

ที่มา (McMurry & Fay, 2004, p.765)

ปริมาณโลหะที่เคลือบที่ขั้วแคโทด สามารถหาได้จากปริมาณไฟฟ้า (Q) และจำนวนโมลของอิเล็กตรอน ที่ใช้รีดิวซ์โลหะ

$$\text{โดยที่ ปริมาณไฟฟ้า; } Q = It$$

ส่วนจำนวนโมลอิเล็กตรอนคิดจาก

$$1 \text{ โมลอิเล็กตรอน} = 1F = 96,485 \text{ C}$$

การคำนวณแสดงดังตัวอย่างที่ 8.9

ตัวอย่างที่ 8.9 จงหาน้ำหนักของสังกะสี (Zn) ที่ใช้เคลือบ ถ้าใช้กระแสไฟฟ้า 15.0 แอมแปร์ ผ่านเข้าไปในสารละลายที่มี $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ เป็นเวลา 30.0 นาที

วิธีทำ จากสมการ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณไฟฟ้า} \quad Q &= It = (15.0 \text{ A})(30.0 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1}) \\ &= 2.70 \times 10^4 \text{ A s} \\ &= 2.70 \times 10^4 \text{ C} \end{aligned}$$

ปริมาณไฟฟ้าที่คิดเป็นจำนวนโมลอิเล็กตรอนคือ

$$\frac{2.70 \times 10^4 \text{ C}}{96,485 \text{ C/mol } e^-} = 2.8 \times 10^{-1} \text{ mol } e^-$$

เนื่องจาก $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$

นั่นคือ e^- 2 mol ทำให้เกิด Zn 1 mol

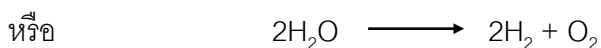
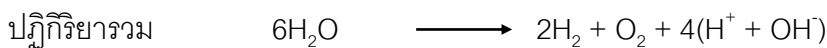
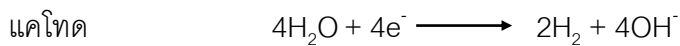
$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ Zn} &= \frac{2.8 \times 10^{-1} \text{ mol } e^-}{2 \text{ mol } e^-} \\ &= 0.14 \text{ mol Zn} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นน้ำหนัก} &= 0.14 \text{ mol Zn} \times 65.39 \text{ g/mol Zn} \\ &= 9.15 \text{ g ของ Zn} \end{aligned}$$

น้ำหนักของสังกะสีที่ใช้เคลือบ เมื่อใช้กระแสไฟฟ้า 15.0 แอมแปร์ คือ 9.15 g

8.5.1 การแยกสลายด้วยไฟฟ้าของน้ำ

เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ที่มีน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือ

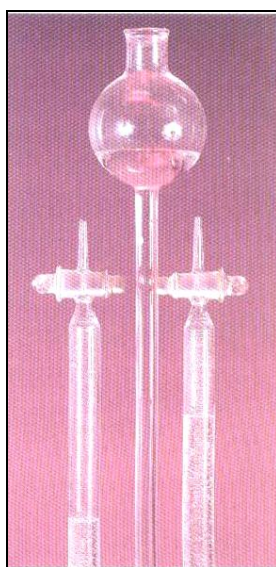


$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ &= (-0.83 \text{ V}) - (1.23 \text{ V}) \\ &= -2.06 \text{ V} \end{aligned}$$

ซึ่งต้องใช้ไฟฟ้า (อย่างน้อยที่สุด) $-(-2.06 \text{ V}) = 2.06 \text{ V}$

ศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณนี้ได้เป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ซึ่ง H^+ และ OH^- ไอออนมีความเข้มข้นเป็น 1.0 M แต่ปกติ น้ำบริสุทธิ์มีความเข้มข้นของ H^+ เท่ากับ OH^- โดยมีค่า 10^{-7} M ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของการแตกตัวจริงมีค่าเพียง -1.23 V สำหรับน้ำบริสุทธิ์

เนื่องจากน้ำบริสุทธิ์มีไอออนของ H^+ และ OH^- น้อย การแยกสลายด้วยไฟฟ้าของน้ำแทบไม่มีการแตกตัว จึงต้องมีการเติมเกลือลงไป เพื่อช่วยให้มีการแตกตัวเกิดขึ้นภาพที่ 8.10 แสดงการแยกสลายด้วยไฟฟ้าของน้ำ โดยมีแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นทางซ้าย และแก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นทางขวา



ภาพที่ 8.10 การแยกสลายด้วยไฟฟ้าของน้ำ

ที่มา (Zumdahl, 1995, p. 477)

8.5.2 การแยกสลายด้วยไฟฟ้าของสารละลายที่มีไอออนผสม

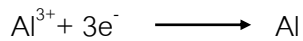
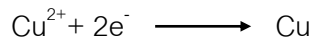
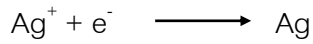
สำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ที่ประกอบด้วยสารละลายที่มีหลายไอออนเช่น Cu^{2+} , Ag^+ และ Zn^{2+} ลำดับการเข้าเคลือบที่แคโทดของไอออนเหล่านี้ ได้จากการเปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน



โดยไอออนที่ E° มีค่าบวกสูงจะเกิดรีดักชัน (เข้าเคลือบ) ได้ก่อน ดังนั้นลำดับการเข้าเคลือบจึงเป็น $Ag^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+}$

8.6 ปริมาณวิเคราะห์ของการแยกสลายด้วยไฟฟ้า

สำหรับไอออนแต่ละชนิด จำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่างกัน เช่น



ปริมาณของ Ag, Cu และ Al ที่เกิดขึ้น 1 โมล จะต้องใช้อิเล็กตรอน 1, 2 และ 3 โมล หรือ 1, 2 และ 3 ฟาราเดย์ ตามลำดับ หรือถ้าใช้ปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ ในกรณีทั้งสาม จะได้

Ag 1 โมล ของ Cu $\frac{1}{2}$ โมล และ Al $\frac{1}{3}$ โมล

นั่นคือ มวลของแต่ละสารในขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า เป็นสัดส่วนโดยตรงกับมวลอะตอมของสารนั้น ๆ ที่ทำปฏิกิริยากับสารหนึ่งโมล

หรือ จากสมการ (8.23)

$$Q = nF$$

เมื่อ Q คือ ปริมาณไฟฟ้า

n คือ จำนวนโมล

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์มีค่า 96,485 C/mol e⁻

เช่นถ้าผ่านปริมาณไฟฟ้า 100,000 C (1.04 F) เข้าไปในแต่ละเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ของสารละลายทั้งสามจะได้

$$\text{Ag (s)} = 1.04 \text{ โมล}$$

$$\text{Cu (s)} = \frac{1}{2} (1.04) \text{ โมล}$$

และ
$$\text{Al (s)} = \frac{1}{3} (1.04) \text{ โมล}$$

มวลของสารที่ทำปฏิกิริยา (รับหรือให้อิเล็กตรอน) กับอิเล็กตรอน 1 โมล เรียกว่าน้ำหนักสมมูล (equivalent weight)

เนื่องจาก $1 \text{ C} = \text{A s}$

และ $Q = It$

$$Q = nF \text{ และ } n = \frac{Q}{F}$$

ปริมาณหรือพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการการแยกสลายด้วยไฟฟ้า เป็นงาน (w) ที่กระทำต่อระบบ จึงมีเครื่องหมายเป็นบวก

ตัวอย่างที่ 8.10 ในการแยกสลายสารละลายโครเมียม โดยใช้กระแสไฟฟ้า 3.00 แอมแปร์ เป็นเวลา 1.00 ชั่วโมง ได้โครเมียมหนัก 1.94 กรัม ที่แคโทด จงหาประจุของโครเมียม

วิธีทำ จากสมการ

$$\begin{aligned} Q &= It \\ &= (3.00 \text{ A})(3600 \text{ s}) \\ &= 1.08 \times 10^4 \text{ C} \end{aligned}$$

และ

$$\begin{aligned} n &= \frac{Q}{F} \\ &= \frac{1.08 \times 10^4 \text{ C}}{96,485 \text{ C/mol e}^-} \\ &= 0.112 \text{ mol e}^- \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล Cr} &= \frac{1.94}{52.0 \text{ g/mol}} \\ &= 0.0373 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลอิเล็กตรอนที่ใช้} &= \frac{0.112 \text{ mole}^-}{0.0373 \text{ mol Cr}} \\ &= 3 \text{ mol e}^- / \text{mol Cr} \end{aligned}$$

นั่นคือจะต้องใช้อิเล็กตรอน 3 mol เพื่อรีดิวซ์ Cr 1 โมล หรือเขียนได้เป็น Cr^{3+}

สรุป

ปฏิกิริยารีดอกซ์คือ ผลรวมของสองปฏิกิริยาที่มีการให้และรับอิเล็กตรอน โดยที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันคือ ปฏิกิริยาที่มีการสูญเสียอิเล็กตรอน ส่วนปฏิกิริยารีดักชันคือ ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน

อิเล็กโทรไลต์คือสารละลายที่นำไฟฟ้าโดยไอออน ค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์มีค่าขึ้นกับความเข้มข้น ความสามารถในการแตกตัวและแรงดึงดูดระหว่างไอออน

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E_{cell}°) คือค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จากการวัดเทียบกับศักย์ไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน ค่าศักย์ไฟฟ้าของสองครึ่งปฏิกิริยาใด ๆ หาได้จากสมการ

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

ปริมาณทางไฟฟ้า คิดจากปริมาณประจุที่เคลื่อนที่ผ่านจุดที่กำหนดในเวลา t ด้วยกระแส I หรือ $Q = It$ และสามารถคิดได้จากจำนวนโมลของอิเล็กตรอน คูณด้วยค่าคงที่ของฟาราเดย์ หรือ $Q = nF$ จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่สภาวะมาตรฐานจะได้ว่า

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} = -RT \ln K$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.25693 \text{ V}}{n} \ln K$$

ในกรณีที่ธาตุมีสถานะออกซิเดชันตั้งแต่ 3 ค่าขึ้นไป ถ้าทราบ E_{cell}° ของ 2 ครึ่งปฏิกิริยาจะ

สามารถหาค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยาที่ 3 ได้จากสมการ $E_3^{\circ} = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_3}$

ดิสพรอพอร์ชันเนชันคือปฏิกิริยาที่สารตัวหนึ่ง สามารถเกิดออกซิเดชันและรีดักชันได้พร้อมกัน สำหรับปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่ทำการทดลองที่ค่าความเข้มข้นของสารละลายไม่เท่ากับ 1.0 M สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาได้จากสมการ

$$E = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

เครื่องวัดความเป็นกรดต่าง เป็นการประยุกต์ใช้ความรู้ทางเคมีไฟฟ้า เพื่อวัดค่าความต่างศักย์ของไอออนในสารละลาย ส่วนการแยกสลายด้วยไฟฟ้า เป็นปฏิกิริยาที่ใช้พลังงานทางไฟฟ้าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้า เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าแตกตัว (E_d)

คำถามท้ายบท

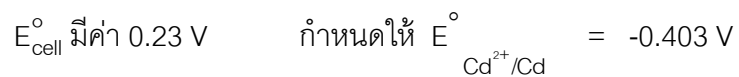
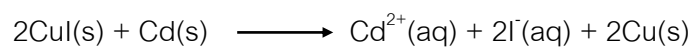
1. จงคำนวณความแรงไอออนของสารละลายต่อไปนี้
 - 1.1 สารละลาย LiCl เข้มข้น 0.5 โมลแลล
 - 1.2 สารละลาย MgCl₂ เข้มข้น 0.2 โมลแลล
 - 1.3 สารละลายผสมของสารในข้อ 1.1 และ 1.2
2. จงดุลสมการพร้อมทั้งคำนวณค่า E° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{s})$$
3. จงคำนวณค่า E_{cell}° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ และปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นเองได้หรือไม่
 - 3.1 $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{g}) + \text{Zn}(\text{s})$
 - 3.2 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
 - 3.3 $2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 - 3.4 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
4. จงหาค่า E_{cell}° และ ΔG° ของปฏิกิริยาต่อไปนี้
 - 4.1 $\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Ag}(\text{s})$
 - 4.2 $4\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{O}_2(\text{g})$
5. จงหาค่า K ที่ 25 °C ของปฏิกิริยาต่อไปนี้
 - 5.1 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
 - 5.2 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 - 5.3 $2\text{OCl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$ ในสารละลายเบส
6. จงหาน้ำหนักของอะลูมิเนียมที่เกิดขึ้นในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ เมื่อมีการผ่านกระแสไฟฟ้า 1.00 × 10⁵ A เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ 5.00 V
7. จงหาค่า E° ของปฏิกิริยา $\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

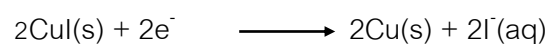
กำหนดให้

$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1.229\text{V}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1.77\text{V}$

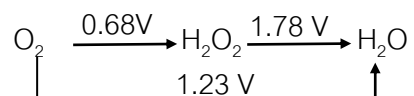
8. สำหรับปฏิกิริยา



จงหาค่า E° ของปฏิกิริยา



9. จากผังศักย์ไฟฟ้า



ปฏิกิริยา $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ เกิดได้เองหรือไม่

ปฏิบัติการเคมีเชิงฟิสิกส์ 1

ปฏิบัติการที่ 1 การหาค่าคงที่ของแก๊ส

A Determination of the Gas Constant

จุดประสงค์

คำนวณค่าคงที่ของแก๊สจากความสัมพันธ์ของความดัน ปริมาตร อุณหภูมิและจำนวนโมลของแก๊ส
วิเคราะห์ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นหรืออาจจะเกิดขึ้นได้ในการทดลองครั้งนี้

.....

หลักการ

โมล (mole) มาจากภาษาละติน ซึ่งแปลว่า เป็นตั้ง หรือกอง ความหมายของโมลในทางเคมี หมายถึง สิ่งใดก็ได้ที่มีจำนวนเท่ากับ 6.02×10^{23} เช่น มด 1 โมล หมายถึง มดจำนวน 6.02×10^{23} ตัวหรือ ช้าง 6.02×10^{23} เชือก หมายถึง ช้าง 1 โมลนั่นเอง

จากการทดลองพบว่า อะตอม โมเลกุลหรือ ไอออน ถ้ามีจำนวนเท่ากับ 1 โมล หรือ 6.02×10^{23} แล้วจะมีน้ำหนักเป็นหน่วยของกรัมเท่ากับ มวลอะตอม (atomic mass) มวลโมเลกุล (molecular mass) หรือ มวลสูตร (formular weight) เช่น

ไฮโดรเจน (H)	จำนวน 6.02×10^{23}	อะตอมหนัก 1 กรัม
ไฮโดรเจนโมเลกุล (H_2)	จำนวน 6.02×10^{23}	โมเลกุลหนัก 2 กรัม
ไฮโดรเจนไอออน (H^+)	จำนวน 6.02×10^{23}	ไอออนหนัก 1 กรัม
ไนโตรเจนโมเลกุล (N_2)	จำนวน 6.02×10^{23}	โมเลกุลหนัก 28 กรัม

กฎของแก๊สสมบูรณ์แบบ (Ideal Gas หรือ Perfect Gas Law)

แก๊สที่เป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ จะประพฤติตัวตามความสัมพันธ์ดังสมการ 1.1

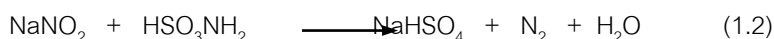
$$PV = nRT$$

เมื่อ	p	แทน	ความดัน
	V	“	ปริมาตร
	n	“	จำนวนโมล
	T	“	อุณหภูมิ
	R	“	ค่าคงที่ของแก๊ส เรียกว่าค่าคงที่ของแก๊สสมบูรณ์แบบ

ในการทดลองครั้งนี้ จะเป็นการเตรียมแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นแก๊สจริง (real gas) และเก็บโดยการแทนที่
น้ำ จากค่าปริมาตร อุณหภูมิ ความดัน และจำนวนโมลของแก๊ส จะสามารถหาค่า R ได้จากสมการ(1.1)

แก๊สไนโตรเจน

แก๊สไนโตรเจนเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดซัลฟามิก (HSO_3NH_2) กับโซเดียมไนไตรท์ (NaNO_2) ดังสมการ (1.2)



จากสมการ (1.2) จะเห็นว่า NaNO_2 จำนวน 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ HSO_3NH_2 จำนวน 1 โมลแล้วเกิดแก๊ส N_2 จำนวน 1 โมลด้วย ถ้าเริ่มต้นด้วย NaNO_2 จำนวน 3 โมล และ HSO_3NH_2 จำนวน 2 โมล ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดย NaNO_2 1 โมลจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ HSO_3NH_2 1 โมล ดังนั้น HSO_3NH_2 และ NaNO_2 ก็จะลดลงด้วยจำนวนโมลเท่า ๆ กัน จน HSO_3NH_2 หมดไป เหลือแต่ NaNO_2 1 โมล ปฏิกิริยาก็จะหยุด ในกรณีนี้จะเห็นว่า HSO_3NH_2 เป็นตัวทำให้ปฏิกิริยาหยุดลง เราเรียกสารที่มีปริมาณจำกัดจนทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดนี้ว่า “สารกำหนดปริมาณ”

ในปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ สารกำหนดปริมาณอาจเป็นสารตัวใดก็ได้ที่เป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยา (reactant) และเป็นตัวจำกัดให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดลง คำนวณน้ำหนักหรือจำนวนโมลของสารกำหนดปริมาณที่มีประโยชน์ในการคำนวณหาน้ำหนัก หรือจำนวนโมลของผลผลิต (product) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา เช่น ในข้างต้นพบว่าเริ่มต้นด้วยสารกำหนดปริมาณ HSO_3NH_2 2 โมล ปฏิกิริยาสิ้นสุดลงเมื่อ HSO_3NH_2 ทำปฏิกิริยาไป 2 โมล แต่สมการ (1.2) เราจะพบว่า HSO_3NH_2 หายไป 2 โมล ก็จะได้ N_2 ขึ้นมาเท่ากับ 2 โมลด้วย

สำหรับการเตรียมแก๊สไนโตรเจน สารที่เข้าทำปฏิกิริยา ได้แก่ NaNO_2 และ HSO_3NH_2 ตัวที่เลือกเป็นสารกำหนดปริมาณก็คือ HSO_3NH_2 เพราะเป็นสารที่ไม่ดูดความชื้นและมีมวลโมเลกุลค่อนข้างสูง ส่วน NaNO_2 นั้นเป็นสารดูดความชื้น จึงไม่ใช่สารกำหนดปริมาณ และควรมีปริมาณให้มากเกินไป ดังนั้น จำนวนโมลของแก๊สไนโตรเจนที่เกิดขึ้นจึงคำนวณได้จากน้ำหนักของ HSO_3NH_2 ที่ใช้

ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่เก็บโดยการแทนที่น้ำ ได้จากการหักค่าความดันไอน้ำอิ่มตัว (vapour pressure of water) ดังตาราง 1.1 ออกจากค่าความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิเดียวกัน

ตาราง 1.1 แสดงค่าความดันไอน้ำอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (Pa)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (Pa)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (Pa)
0	610.472	17	1937.14	34	5319.20
1	656.734	18	2063.39	35	5622.77
2	705.796	19	2196.71	40	7375.80
3	757.924	20	2337.77	45	9583.04
4	813.385	21	2486.42	50	12333.4
5	872.313	22	2643.34	55	15737.1
6	934.973	23	2808.79	60	19915.3
7	1001.63	24	2983.30	65	25002.8
8	1072.56	25	3167.15	70	31156.9
9	1147.75	26	3360.86	75	38542.8
10	1227.74	27	3564.84	80	47341.9
11	1312.40	28	3779.49	85	57807.6
12	1402.26	29	4005.33	90	70094.3
13	1497.32	30	4242.78	95	84511.5
14	1589.11	31	4492.22	100	101323
15	1704.90	32	4754.59	105	120797
16	1817.67	33	5030.03		

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. Glass vial
2. บิวเรตขนาด 50 ml
3. Erlenmeyer flask
4. จุกยางพร้อมหลอดแก้วและสายยางนำแก๊ส
5. กระบอกตวง ขนาด 50 และ 10 ml
6. ปีกเกอร์ขนาด 100 และ 250 ml

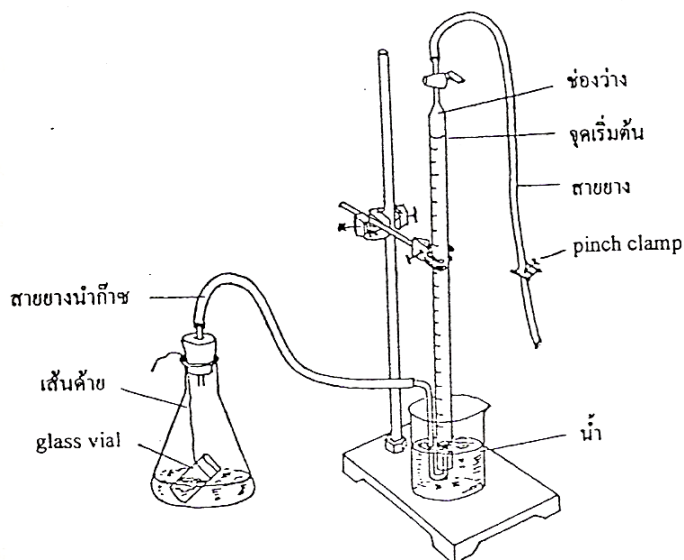
สารเคมี

1. Sodium nitrite, NaNO_2 (MW 69.00)

2. Sulfamic acid, HSO_3NH_2 (MW 97.00) ความเข้มข้น 0.3 M

วิธีทดลอง

1. จัดเครื่องมือดังรูป 1.1 โดยล้าง Erlenmeyer flask ให้สะอาดและล้างอีกครั้งด้วยน้ำกลั่น
2. บรรจุน้ำในบิวเรตให้เต็ม จากนั้นจับบิวเรตคว่ำครอบท่อนำแก๊สในบีกเกอร์ขนาด 250 ml ที่มีน้ำอยู่ประมาณ 150 ml โดยให้ปลาย stopcock อยู่ด้านบนและควรมีอากาศเหลืออยู่บ้างเล็กน้อย (dead Space) เพื่อที่จะสามารถอ่านปริมาตรของน้ำในบิวเรตได้
3. การอ่านปริมาตรน้ำในบิวเรตควรอ่านด้วยความระมัดระวัง เพราะเป็นการอ่านกลับข้างของตัวเลขที่ปรากฏอยู่ด้านข้างของบิวเรต ถ้าระดับน้ำเริ่มต้นอยู่ที่ 50 ml แสดงว่าปริมาตรของน้ำในบิวเรตเป็น 50 ml เมื่อมีการแทนที่น้ำด้วยแก๊สที่เกิดขึ้นจากการทดลอง ปริมาตรของแก๊สจะเท่ากับผลต่างของปริมาตรของน้ำในบิวเรตตอนเริ่มต้น และตอนที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว



รูป 1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการหาปริมาตรของแก๊สที่เตรียมได้โดยการแทนที่น้ำ

การเตรียมแก๊สไนโตรเจน

1. ชั่งโซเดียมไนไตรท์ (NaNO_2) 2 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 ml ให้มีปริมาณมากเกินพอที่จะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟามิก
2. ผสมน้ำกลั่นปริมาตร 20 ml ในบีกเกอร์ที่บรรจุโซเดียมไนไตรท์ ใช้แท่งแก้วคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เก็บไว้ใช้ 2 ครั้ง ๆ ละ 5 ml
3. ไสสารละลายของกรดซัลฟามิก 25 ml จากบิวเรตใส่ลงใน Erlenmeyer flask

4. เติสารละลายโซเดียมไนไตรต์ปริมาตร 5 ml ลงใน glass vial ซึ่งมีมีด้ายยาว 8 นิ้วผูกอยู่ แล้วค่อย ๆ หย่อน vial ลงไปใน Erlenmeyer flask ให้มากที่สุด โดยพยายามอย่าให้สารละลายโซเดียมไนไตรต์ทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดซัลฟามิก
5. ปิดจุกยางโดยให้ปลายเส้นด้ายที่เหลืออยู่ตรงที่ปิดจุกยาง ตรวจสอบให้แน่ใจว่าไม่มีอากาศรั่วเข้า-ออกได้ พร้อมทั้งบันทึกปริมาตรของน้ำในบิวเรต
6. เริ่มทำปฏิกิริยา โดยค่อย ๆ เอียง Erlenmeyer flask เพื่อให้สารละลายโซเดียมไนไตรต์ ใน vial ทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดซัลฟามิก พร้อมทั้งแกว่ง flask เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์และเพื่อเป็นการไล่แก๊สไนโตรเจนที่สะสมอยู่ที่ก้นของ flask ให้ออกไปแทนที่น้ำในบิวเรต
7. หลังจากทำปฏิกิริยาสิ้นสุด (ประมาณ 5 นาที) บันทึกปริมาตรของน้ำในบิวเรต พร้อมทั้งใช้ไม้บรรทัดวัดความสูงของน้ำที่เหลืออยู่ในบิวเรตจากระดับน้ำที่อยู่ในบีกเกอร์ (ชม) วัดอุณหภูมิของน้ำในบีกเกอร์ โดยอนุมานว่าเป็นอุณหภูมิของแก๊สที่อยู่ในบิวเรต
8. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง

การคำนวณ

1. การหาจำนวนโมล จากความเข้มข้นและปริมาตรของโซเดียมไนไตรต์กับกรดซัลฟามิกที่ใช้ทดลองแต่ละครั้ง สามารถคำนวณ หาจำนวนโมลของโซเดียมไนไตรต์และกรดซัลฟามิกได้ และจากจำนวนโมลของ **สารกำหนดปริมาณ** สามารถคำนวณหาจำนวนโมลของแก๊สไนโตรเจนที่เกิดขึ้นได้

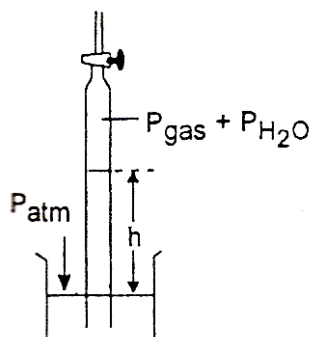
2. การหาค่า R หาค่า R ได้จาก $R = PV/nT$

เมื่อ	n	แทน	จำนวนโมลของแก๊สที่เกิดขึ้น
	P	“	ความดันของแก๊ส ในหน่วย Pa ซึ่งมีค่าเท่ากับ ผลต่างระหว่างความดันบรรยากาศกับความดันไอน้ำอิ่มตัว ที่อุณหภูมิของแก๊ส (ตาราง 1.1)
	V	“	ปริมาตรของแก๊สในหน่วย m ³ ซึ่งมีค่าเท่ากับปริมาตรของน้ำที่ถูกแทนที่
	T	“	อุณหภูมิของแก๊ส ในหน่วย K

จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของ R ที่ได้จากการทดลองว่าต่างจากค่า R จริงเท่าไร (R = 8.314 JK⁻¹ mol⁻¹)

$$\text{โดย} \quad \% \text{ ความคลาดเคลื่อน} = \frac{(R-8.314) \times 100}{8.314}$$

3. การคิดความดันของแก๊ส (ที่ถูกต้อง) ตามรูป 1.2



สมมูลของความดัน

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{gas}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_h$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}} - P_h \quad (1.4)$$

เมื่อ P_{gas} แทนความดันของแก๊ส N_2

P_{atm} แทนความดันบรรยากาศ

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ แทนความดันไอน้ำอิ่มตัวของน้ำที่อุณหภูมิต่าง ๆ

P_h แทนความดันเนื่องจากความสูงของน้ำ h (cm)

รูป 1.2

ค่า P นี้จะถูกต้องเมื่อระดับน้ำในบิวเรตที่เก็บแก๊สเท่ากับระดับน้ำในปิกเกอร์ แต่ในการทดลองหากแก๊สแทนที่น้ำไม่หมดจะทำให้ระดับน้ำในบิวเรตสูงกว่าระดับน้ำในปิกเกอร์ (ตามรูป 1.2) ดังนั้นจึงต้องใช้สมการ (1.4) เพื่อหาค่าความดันที่ถูกต้องของแก๊ส

ระดับน้ำสูง 1 ซม. เป็นความดัน 98.088 Pa

ระดับน้ำสูง h ซม. เป็นความดัน 98.088 h Pa

สิ่งที่ควรพิจารณาเกี่ยวกับจำนวนโมล (แต่ไม่นำมาคำนวณ)

ในการทดลอง ก่อนการเกิดปฏิกิริยาใน erlenmeyer flask จะมีอากาศอยู่จำนวนหนึ่ง เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนถึงสิ้นสุดลง ถ้าจำนวนโมลของอากาศนี้ยังคงเท่าเดิม (หรืออาจถูกแทนที่ด้วยแก๊ส N_2 ด้วยจำนวนโมลเท่าๆ กัน) ปริมาตรแก๊สที่เกิดขึ้นก็จะอยู่ในบิวเรตทั้งหมด แต่ถ้าอากาศที่อยู่ใน erlenmeyer flask มีจำนวนโมลเปลี่ยนไป เช่น น้อยลง อากาศที่หายไปจะเข้าไปอยู่ในบิวเรต ทำให้เข้าใจว่าเป็นแก๊สที่เกิดขึ้นซึ่งทำให้ปริมาตรของแก๊สมีค่ามากกว่าความเป็นจริง สาเหตุที่ทำให้อากาศที่มีอยู่ใน erlenmeyer flask มีจำนวนลดลงไปจากเดิมก็คือผลเนื่องจากอุณหภูมิ ในการทดลองปฏิกิริยาการเกิดแก๊สเป็น exothermic reaction ดังนั้นอุณหภูมิหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลงจึงสูงกว่าอุณหภูมิเริ่มต้น จึงทำให้อากาศใน erlenmeyer flask ขยายตัวล้นเข้าไปอยู่ในบิวเรต ทำให้ปริมาตรของแก๊สที่ได้ผิดไป ค่าความผิดพลาดของปริมาตรโดยประมาณเนื่องจากอุณหภูมิสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

เอกสารอ้างอิง

1. G .S. WEISS, R. K. WISMER and T. G. GRECO, **Experiments in General Chemistry : A Laboratory Program to accompany petrucci's General Chemistry: 3rd ed.** Macmillan Publishing Co., Inc., New York 1982
2. L. N. CARMICHAEL, D. F. NAINES, **Laboratory Chemistry** ,Chales E.merrill Publishing Co.,Toronto,1979
3. R. G. CAVELL and T. G. Davirs, **Laboratory Experiments:Chem 200-202 The University of Alberta, Edmonton, Alberta,Canada**, The University of Alberta Duplicating Department Edmonton, Canada, 1975-1976.

ปฏิบัติการที่ 2

ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)

จุดประสงค์

เพื่อหาปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยา

หลักการ

การทดลองในครั้งนี้จะใช้ **มาตรความร้อน** (calorimeter) เป็นเครื่องมืออย่างง่ายที่ประกอบด้วยสไตโรโฟม (styrofoam) และเทอร์โมมิเตอร์ เพื่อหาปริมาณความร้อน (หรือ enthalpy, ΔH) ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยากรด-เบสหลายปฏิกิริยา ผลของการทดลองอยู่ในหน่วยกิโลจูลของความร้อนต่อโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา

มาตรความร้อน ประกอบด้วยปิกเกอร์ที่อยู่ในสไตโรโฟมและมีฝาปิดอย่างมิดชิดซึ่งมีแท่งแก้วคนสารและเทอร์โมมิเตอร์เสียบอยู่ เทอร์โมมิเตอร์ใช้วัดอุณหภูมิของสารละลาย และแท่งคนใช้คนสารละลายให้อุณหภูมิในปิกเกอร์เท่ากันตลอด มาตรความร้อนอย่างง่ายที่ประกอบขึ้นตามนี้ ให้ถือว่าไม่มีความร้อนสูญเสียจากสารละลาย

ในตอนที่ 1 ของการทดลอง จะหาความจุความร้อนของส่วนต่าง ๆ ของมาตรความร้อน C ซึ่งมีค่าในหน่วย จูล ของความร้อนที่ทำให้ส่วนต่าง ๆ ของมาตรความร้อนเพิ่มขึ้น $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในการทดลองจะบรรจุน้ำ 50.0 ml ลงในมาตรความร้อน และวัดอุณหภูมิของน้ำเป็น T_1 แล้วเทน้ำร้อนที่มีอุณหภูมิ T_2 ปริมาตร 50.0 ml ลงในมาตรความร้อน และวัดอุณหภูมิสุดท้ายเป็น T โดยความร้อนที่สูญเสียของน้ำร้อนเท่ากับความร้อนที่ได้รับโดยน้ำเย็นและส่วนต่าง ๆ ของมาตรความร้อนความร้อนจำเพาะของน้ำ คือ $4.184\text{ J/g}\cdot\text{deg}$ ดังนั้น ความร้อนที่สูญเสียจากน้ำร้อนสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$Q = ms\Delta T$$

เมื่อ	Q	แทน	ปริมาณความร้อน
	m	แทน	มวลของน้ำหรือสารละลาย
	s	แทน	ความร้อนจำเพาะของน้ำ
	ΔT	แทน	ความแตกต่างของอุณหภูมิ

$$\text{ความร้อนที่สูญเสีย} = (50.0\text{ g} \times 4.184\text{ j/g}\cdot\text{deg}) (T_2 - T_1)\text{deg} = 209.2 (T_2 - T_1)\text{ J}$$

ความร้อนที่ได้รับโดยน้ำและส่วนต่าง ๆ ของมาตรความร้อน คำนวณได้จากสมการ

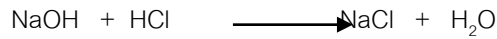
$$\begin{aligned} \text{ความร้อนที่ได้รับ} &= (50.0\text{ g} \times 4.184\text{ j/g}\cdot\text{deg} + C\text{ J/deg}) (T_f - T_1)\text{deg} \\ &= (209.2 + C) (T_f - T_1)\text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{ความร้อนที่ได้รับ} = \text{ความร้อนที่สูญเสีย}$$

$$(209.2 + C) (T_f - T_1) = 209.2 (T_2 - T_1)$$

โดยที่ T_1, T_2 และ T_f เป็นค่าที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นเราสามารถคำนวณความร้อนที่สูญเสียและความร้อนที่ได้รับ และหาค่า C ได้

ในตอนที่ 2 จะหาปริมาณความร้อนของปฏิกิริยา



โดยบรรจุสารละลาย 2.50 M NaOH จำนวน 50.0 ml ลงในมาตรความร้อน สารละลายนี้จะมี NaOH 0.125 โมล จากนั้นเทสารละลาย 1.60 M จำนวน 50.0 ml ลงในมาตรความร้อน สารละลายนี้จะมี HCl 0.0800 โมล ปฏิกิริยากรด-เบส ที่เกิดขึ้น จะทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก T_3 เป็น T_4 ความร้อนจากปฏิกิริยา Q สามารถคำนวณจากสมการ

$$Q = (100 \times 4.184 \text{ J/g.deg} + C \text{ J/deg}) (T_4 + T_3) \text{ deg}$$

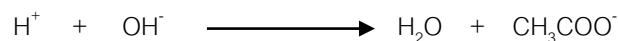
ความร้อนจากปฏิกิริยานี้จะทำให้สารละลาย 100 ml (คิดเป็นน้ำหนัก 100 g โดยประมาณ) และส่วนต่าง ๆ ของมาตรความร้อนมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเท่ากับ $T_4 - T_3$

ในตอนที่ 2 นี้ เมื่อผสม NaOH 0.125 โมล และ HCl 0.0800 โมลเข้าด้วยกัน จะเกิด NaCl 0.0800 โมล แสดงว่า HCl ถูกใช้จนหมด ดังนั้น HCl จึงเป็นสารกำหนดปริมาณ (limiting agent) ผลของการทดลองจะได้ปริมาณความร้อนอยู่ในหน่วย kJ/mol ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ดังนั้น Q จึงเปลี่ยนเป็น kJ และหารด้วยจำนวนโมลของสารกำหนดปริมาณ

$$\text{ความร้อนของปฏิกิริยา} = \frac{(Q)(1\text{kJ}/1000 \text{ J})}{\text{mol.HCl}}$$

ในตอนที่ 3 บรรจุสารละลาย 2.50 M NaOH จำนวน 50.0 ml ลงในมาตรความร้อนและเติมสารละลาย 2.00 M ลงไป 50.0 ml การคำนวณจะเหมือนกับตอนที่ 2 ยกเว้นใช้สารกำหนดปริมาณ 0.100 โมล

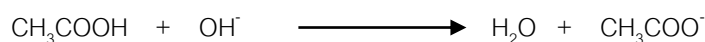
ในสารละลาย เมื่อ HCl แยกตัวหมด จะได้ไฮดรอกซิล H^+ และ Cl^- ไฮดรอกซิล Cl^- ไม่เกิดปฏิกิริยา แต่ไฮดรอกซิล H^+ ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิล OH^- จาก NaOH เกิดเป็นน้ำ ปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้



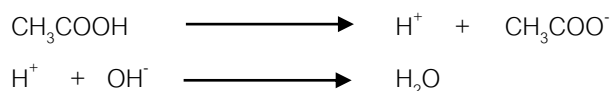
กรดใด ๆ ที่แตกตัวเป็นไฮดรอกซิลหมด ถือเป็นกรดแก่จะให้ค่า

ความร้อนของปฏิกิริยาเท่ากัน

ในตอนที่ 4 จะศึกษาปฏิกิริยาของกรดอ่อนกับไฮดรอกซิล OH^- เช่น กรดแอสिटิก CH_3COOH แยกตัวได้เล็กน้อยในสารละลาย สมการระหว่างกรดแอสिटิกกับ NaOH จะเป็นดังนี้



เมื่อคำนวณความร้อนของปฏิกิริยานี้แล้ว มาพิจารณา 2 สมการต่อไปนี้



จากผลการทดลอง สามารถคำนวณหาปริมาณความร้อนของปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกตัวของกรดแอซิดิกได้

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. บีกเกอร์ขนาด 250 ml
2. ถ้วย styrofoam ขนาด 200 ml 2 ใบ
3. เทอร์โมมิเตอร์
4. แท่งคนวงแหวน
5. กระจกบด
6. ยางรัด
7. ฝาปิดถ้วยเจาะรู 2 รู

สารเคมี

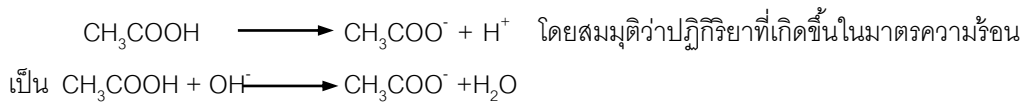
1. Sodium hydroxide, NaOH 2.5 M
2. Hydrochloric acid , HCl 2.0 M
3. Acetic acid, CH₃COOH 2.00 M
4. Thymol blue

การทดลอง

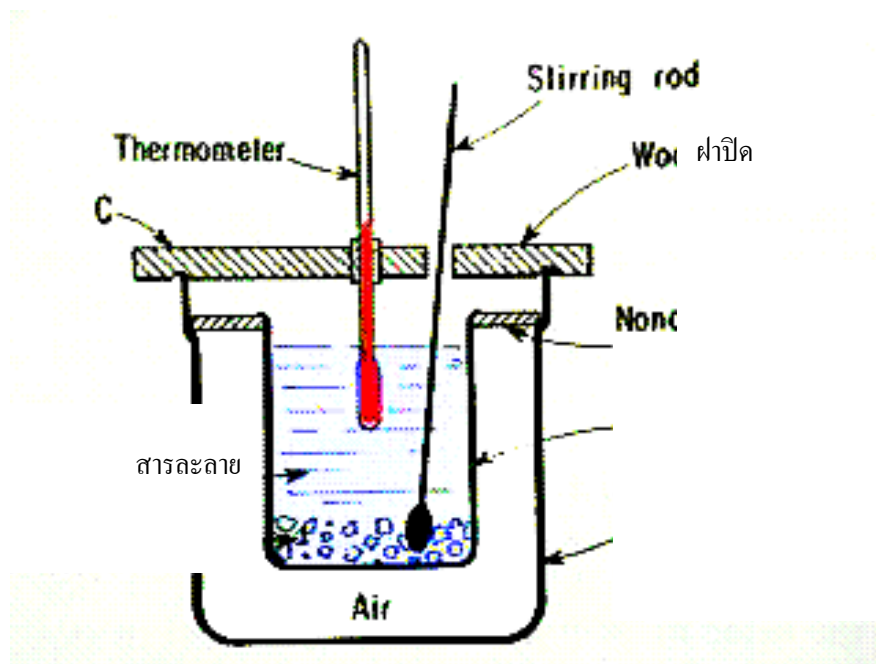
1. ประกอบมาตรฐานความร้อนดังรูป 3.1 เทน้ำกลั่น 50.0 ml ในมาตรฐานความร้อน
2. เทน้ำกลั่นปริมาตร 50.0 ml ลงในบีกเกอร์ แล้วทำให้ร้อนจนมีอุณหภูมิ 60-65 °C วัดอุณหภูมิของน้ำในมาตรฐานความร้อนขณะคนเป็น T₁ และวัดอุณหภูมิของน้ำอุ่นเป็น T₂ แล้วเสียบเทอร์โมมิเตอร์เข้ากับมาตรฐานความร้อนและเทน้ำอุ่นลงในมาตรฐานความร้อน คนให้เข้ากัน อ่านอุณหภูมิสูงสุดของน้ำ 100 ml (T_p) จากนั้นคำนวณความร้อนที่สูญเสียโดยน้ำร้อน ค่าของ C, ความจุความร้อนของส่วนต่าง ๆ ของมาตรฐานความร้อนในหน่วยจูล
3. ทำมาตรฐานความร้อนให้แห้ง และประกอบใหม่ เทสารละลาย 2.50 M NaOH จำนวน 50.0 ml และเทลงในมาตรฐานความร้อน ตวงน้ำกลั่น 10.0 ml ด้วยกระจกบดที่แห้งและสะอาด เติมสารละลาย 2.00 M HCl ลงไปอีก 40.0 ml (สารละลายใหม่ที่ได้จะมีความเข้มข้น 1.60 M) วัดอุณหภูมิของสารละลายทั้งสอง ควรให้มีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมากที่สุด อุณหภูมินี้จะเป็น T₃ เทสารละลาย HCl ลงในมาตรฐานความร้อน คนสารละลายและวัดอุณหภูมิสุดท้าย T₄ ทดสอบ

สารละลายในมาตรความร้อนด้วยไฮมอลบลู ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาอยู่ในหน่วย kJ/mol HCl

4. ทำการทดลองเช่นเดียวกับตอนที่ 2 โดยใช้สารละลาย 2.00 M HCl จำนวน 50.0 ml และทดสอบสารละลายสุดท้ายด้วยไฮมอลบลู
5. ทำการทดลองเช่นเดียวกับตอนที่ 2 โดยใช้สารละลายอะซิติก 2.00 M จำนวน 50.0 ml ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา ในหน่วย kJ/โมลอะซิติก ใช้ข้อมูลต่าง ๆ ค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการ



หมายเหตุ ก่อนทำการทดลองครั้งต่อไป ควรล้างถ้วยสไตโรโฟมด้วยน้ำประปาเพื่อให้อุณหภูมิเข้าสู่อุณหภูมิห้อง



รูป 3.1 มาตรความร้อน (Calorimeter)

การทดลองที่ 3

เรื่อง กฎของเฮสส์ (Hess's Law)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อวัดปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงจากปฏิกิริยาเคมี โดยใช้แคลอริมิเตอร์แบบง่าย
2. เพื่อหาความร้อนของการเกิด Mg^{2+} , Zn^{2+} และ Cu^{2+} ในน้ำ

หลักการ

ในการเกิดปฏิกิริยามักมีพลังงานในรูปของพลังงานความร้อนเกี่ยวข้อง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแล้วให้ความร้อนออกมาเรียกว่า ปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ส่วนปฏิกิริยาที่มีการดูดความร้อนเข้าไปในขณะที่เกิดขึ้นเรียกว่า ปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) พลังงานความร้อนที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาที่ความดันคงที่ คือ การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (enthalpy change) นั่นเอง มีสัญลักษณ์เป็น ΔH และมีเครื่องหมายเป็นลบ สำหรับพลังงานที่ให้ออกมา หรือเป็น บวก สำหรับพลังงานที่ดูดเข้าไป

ในปี คศ.1840 เฮสส์ (G.H.Hess) ได้เสนอกฎว่า “สำหรับปฏิกิริยาที่อาจแบ่งออกเป็นหลายขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ของปฏิกิริยารวม จะมีค่าเท่ากับผลรวม(โดยคิดเครื่องหมาย) ของการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ของปฏิกิริยาย่อยทั้งหมด”

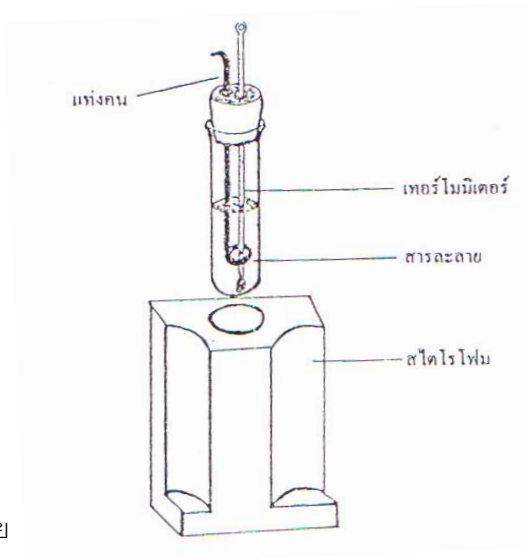
เมื่อจุ่มโลหะหลายชนิดลงในสารละลายที่เป็นกรด เรามักพบว่า มีแก๊สและความร้อนเกิดขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาระหว่างโลหะดังกล่าวกับกรด เป็นแบบคายความร้อน เราสามารถนำปฏิกิริยาดังกล่าวไปต่อเป็นเซลล์ไฟฟ้า พลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้า และสามารถนำปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์ได้ ในการทดลองนี้จะศึกษาความร้อนที่ถ่ายเทของปฏิกิริยา ระหว่างผงโลหะแมกนีเซียม และสังกะสีกับสารละลายกรดแก่ HCl และ ของปฏิกิริยาระหว่างผงโลหะสังกะสีกับสารละลายทองแดง (II) ซัลเฟต โดยวัดปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทด้วยแคลอริมิเตอร์แบบง่าย จากนั้นคำนวณหาความร้อนของการเกิดไอออน Mg^{2+} , Zn^{2+} และ Cu^{2+} ในน้ำโดยใช้กฎของเฮสส์ (Hess's Law)

แคลอริมิเตอร์ (Calorimeter)

แคลอริมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดปริมาณความร้อน ที่เปลี่ยนแปลงในการเกิดกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ แคลอริมิเตอร์ที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นแบบง่าย ใช้สำหรับวัดความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลาย อุปกรณ์ที่ใช้ประกอบด้วยหลอดทดลอง สำหรับบรรจุสารละลายมี styrofoam หุ้มหลอดทดลองทำหน้าที่เป็นฉนวน ดังรูปที่ 4.1

เนื่องจากในการทดลองนี้แคลอริมิเตอร์เป็นหลอดแก้วหุ้มด้วย Styrofoam เราอาจสมมุติว่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามีการถ่ายเทให้แก่ น้ำ เท่านั้น โดยถือว่าค่าความจุความร้อน (heat capacity) ของแคลอริ

มิเตอร์มีค่าต่ำมาก ดังนั้นความร้อนที่คาลอริมิเตอร์ได้รับจะมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับความร้อนที่น้ำได้รับจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.1 คาลอริมิเตอร์อย่างง่าย

อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. ปีกเกอร์ขนาด 50 cm ³ | 7. Styrofoam |
| 2. หลอดทดลองขนาด 25x150 มม. 2 หลอด | 8. ยางรัด |
| 3. เทอร์โมมิเตอร์ 100 °C | 9. จุกคอร์กสำหรับปิดหลอดทดลอง เจาะรู 2 รู |
| 4. แท่งแก้วสำหรับคน | 10. ผงโลหะแมกนีเซียมและสังกะสี |
| 5. กระบอกตวงขนาด 25 cm ³ | 11. สารละลาย HCl เข้มข้น 1.0 mol/dm ³ |
| 6. นาฬิกาจับเวลา | 12. สารละลาย CuSO ₄ เข้มข้น 0.50 mol/dm ³ |

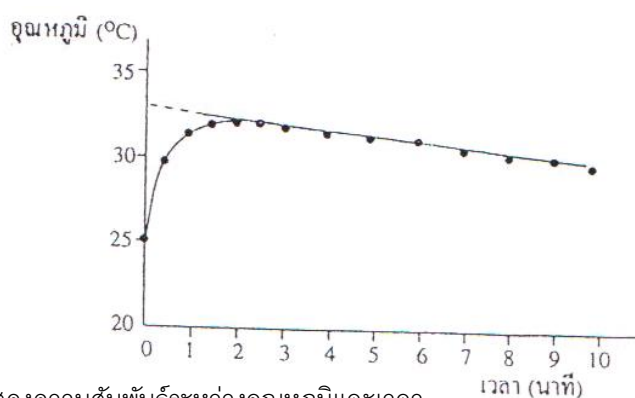
การทดลอง

ก. ปฏิกริยาระหว่างผงโลหะแมกนีเซียมกับสารละลายกรด HCl

- ประกอบคาลอริมิเตอร์แบบง่าย ดังแสดงในรูป ใช้ยางรัด จัดเทอร์โมมิเตอร์ให้ค้างอยู่บนจุกคอร์ก และ ให้ปลายด้านล่างของเทอร์โมมิเตอร์อยู่เหนือก้นหลอดทดลอง อย่าให้แท่งแก้วแตะกับเทอร์โมมิเตอร์เพื่อป้องกันการเสียดสีในขณะที่คนสารละลาย เครื่องมือที่ใช้ทุกชิ้นในการทดลองจะต้องสะอาดและแห้ง
- ตวงสารละลาย HCl เข้มข้น 1.0 mol/dm³ ปริมาตร 10.0 cm³ เทลงในหลอดทดลองของคาลอริมิเตอร์ ปล่อยให้สารละลายอยู่ในคาลอริมิเตอร์ ประมาณ 5 นาที หรือจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ (ข้อ

ควรระวัง ควรให้กระเปาะของเทอร์โมมิเตอร์จุ่มอยู่ในสารละลาย (ในระหว่างการทดลองวัดอุณหภูมิของสารละลาย)

- ใส่ผงโลหะแมกนีเซียม (ประมาณ 0.30 กรัม) ลงในคาลอริมิเตอร์ **พร้อมๆกับเริ่มจับเวลาทันที** ปิดจุกคอorkคนสารละลายอย่างช้า ๆ เป็นครั้งคราว อ่านอุณหภูมิทุก ๆ 30 วินาที เป็นเวลา 3 นาที แล้วจึงอ่านอุณหภูมิทุก ๆ นาทีอีก เป็นเวลา 7 นาที จดผลที่ได้ในสมุดบันทึก
- เขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิกับเวลาดังแสดงในรูป เพื่อหาอุณหภูมิสูงสุดที่ควรจะได้



รูปที่ 3.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลา

ข. ปฏิกริยาระหว่างผงโลหะสังกะสีกับสารละลายกรด HCl

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลอง ก. แต่ใช้ผงโลหะสังกะสี (ประมาณ 1.0 กรัม) แทนผงโลหะแมกนีเซียม และใช้สารละลายกรด HCl เข้มข้น 1.0 mol/dm^3 ปริมาตร 20.0 cm^3 วัดอุณหภูมิเริ่มต้นของสารละลาย และอ่านอุณหภูมิหลังจากใส่ผงโลหะสังกะสีในสารละลายกรด HCl ทุก ๆ 30 วินาทีเป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นอ่านอุณหภูมิทุก 1 นาทีอีก 25 นาที (รวมทั้งหมด 30 นาที) หาอุณหภูมิสูงสุดโดยการเขียนกราฟดังรูป **ข้อควรปฏิบัติ** การทิ้งโลหะในการทดลองนี้ให้ทิ้งในที่ที่เตรียมไว้ ห้ามทิ้งลงอ่างน้ำ

ค. ปฏิกริยาระหว่างผงโลหะสังกะสีกับสารละลาย CuSO_4

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลอง ก. แต่ใช้ผงโลหะสังกะสี (ประมาณ 1.0 กรัม) แทนผงโลหะแมกนีเซียมและใช้สารละลาย CuSO_4 เข้มข้น 0.50 mol/dm^3 ปริมาตร 20.0 cm^3 แทนสารละลาย HCl วัดอุณหภูมิเริ่มต้นของสารละลาย และอ่านอุณหภูมิหลังจากใส่ผงโลหะสังกะสีลงในสารละลาย CuSO_4 ทุก ๆ 30 วินาที เป็นเวลา 10 นาที หาอุณหภูมิสูงสุดโดยเขียนกราฟ

ข้อแนะนำในการคำนวณ

1. การคำนวณหาความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยา (Q)

เนื่องจากคาลอริมิเตอร์ทำด้วย Styrofoam จึงถือว่าดูดความร้อนได้น้อยมาก ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า

$$Q \text{ ปฏิกิริยา} = -Q \text{ น้ำ}$$

$$\text{ถ้าความหนาแน่นของสารละลาย} = \text{ความหนาแน่นของน้ำ (1g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{และความร้อนจำเพาะของสารละลาย} = \text{ความร้อนจำเพาะของน้ำ 4.18 kJ } ^\circ\text{C}$$

$$Q \text{ น้ำ(J)} = \text{มวลของสารละลาย (g)} \times 4.18 \text{ J/g } ^\circ\text{C} \times \Delta T \text{ (} ^\circ\text{C)}$$

$$Q \text{ น้ำ(J)} \cong \text{ปริมาตรของสารละลาย (cm}^3\text{)} \times 4.18 \text{ J/cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C} \times \Delta T \text{ (} ^\circ\text{C)}$$

ΔT คือ อุณหภูมิสูงสุดของสารละลาย - อุณหภูมิเริ่มต้นของสารละลายเป็น $^{\circ}\text{C}$

2. การคำนวณหาความร้อนของการเกิดไอออน

$$\text{ถ้า } Q \text{ ปฏิกิริยา} = \Delta H \text{ ของปฏิกิริยา}$$

การคำนวณหาความร้อนของการเกิด $\text{Mg}^{2+} \text{ (aq)}$

$$\text{จากการทดลอง ก. เกิด } \text{Mg}^{2+} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ โมล และถ้า } Q \text{ ปฏิกิริยา} = Q_1 \text{ J}$$

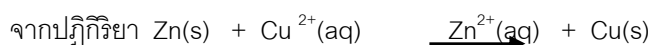
$$\therefore \Delta H_f, \text{Mg}^{2+} \text{ (aq)} = \frac{Q_1 \times 10^{-3} \text{ KJ/mol}}{5.0 \times 10^{-3}}$$

การคำนวณหาความร้อนของการเกิด $\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$

$$\text{จากการทดลอง ข. เกิด } \text{Zn}^{2+} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ โมล และถ้า } Q \text{ ปฏิกิริยา} = Q_2 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta H_f, \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} = \frac{Q_2 \times 10^{-3} \text{ KJ/mol}}{1.0 \times 10^{-2}}$$

การคำนวณหาความร้อนของการเกิด $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)}$



$$\text{จากการทดลอง ค. เกิด } \text{Zn}^{2+} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ โมล และถ้า } Q \text{ ปฏิกิริยา} = Q_3 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta H \text{ ของปฏิกิริยา} = \frac{Q_3 \times 10^{-3} \text{ KJ/mol}}{1.0 \times 10^{-2}}$$

$$= \Delta H_f, \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} - \Delta H_f, \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)}$$

$$\Delta H_f, \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} = \Delta H_f, \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} - \Delta H \text{ ของปฏิกิริยา}$$

หมายเหตุ - เปรียบเทียบค่า ΔH_f ที่ได้จากการทดลองกับค่ามาตรฐาน (ΔH_f°) วิเคราะห์ถึงสาเหตุที่ทำให้ค่าที่ได้ต่างไปจากค่ามาตรฐาน

- ค่า ΔH_f° ของ $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)}$, $\text{Mg}^{2+} \text{ (aq)}$ และ $\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$ มีค่า +64.4 , -462.0 และ -152.4

การทดลองที่ 4

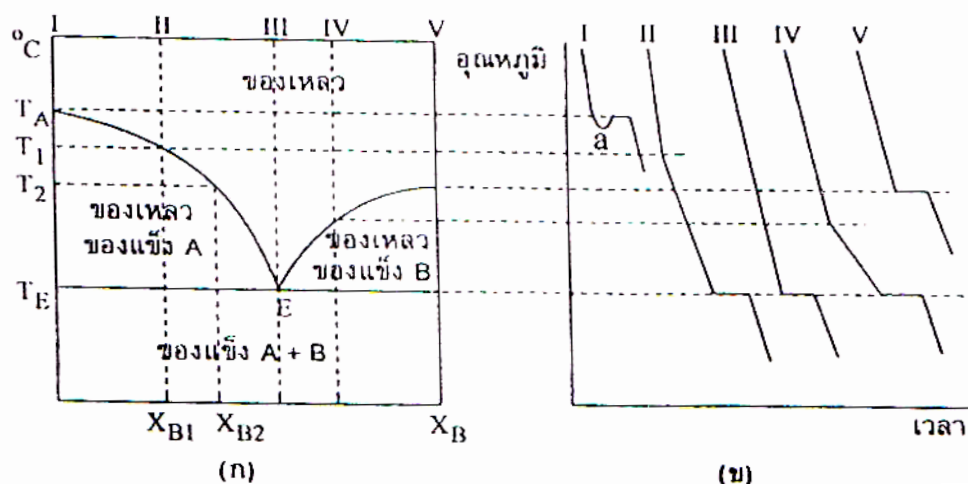
การสร้างแผนผังวิภาคของของแข็ง-ของเหลว สำหรับระบบไบนารี กับแนวทาลีน

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาและสร้างแผนผังวิภาคของของแข็ง-ของเหลว สำหรับระบบไบนารีกับแนวทาลีน

หลักการ

แผนผังวิภาคของระบบที่เป็นของแข็ง-ของเหลวที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด ได้จากการเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิ และองค์ประกอบ (composition) ภายใต้ความดันบรรยากาศ ซึ่งอาจถือได้ว่าความดันคงที่ องค์ประกอบในที่นี้หมายถึงความเข้มข้นของสารตัวใดตัวหนึ่งในสภาพที่เป็นของเหลว อาจเป็นเศษส่วนโมล (mole fraction) โมลเปอร์เซ็นต์ (mole percent) เศษส่วนมวล (mass fraction) หรือมวลเปอร์เซ็นต์ (mass percent) ก็ได้ พิจารณาแผนผังวิภาคของของแข็ง-ของเหลวแบบง่าย สำหรับระบบที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด จะมีลักษณะดังรูป 5.1 (ก) ในระบบประกอบด้วยสาร A และ B ที่อุณหภูมิสูง จะหลอมเหลวกลายเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution) สาร A และ B บริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ T_A และ T_B ตามลำดับ



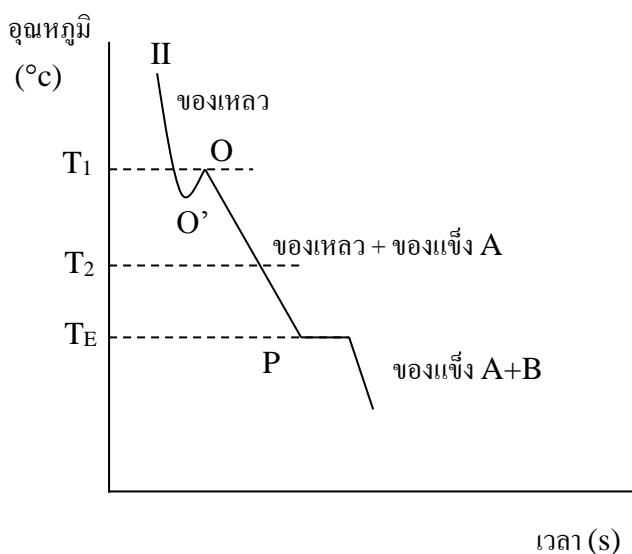
รูป 4.1 (ก) แผนผังวิภาคของของแข็ง-ของเหลวที่เกิดของผสมยูเทคติก (eutectic mixture) แบบง่ายที่ความดันคงที่

(ข) กราฟการเย็นตัวที่ได้จากการเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิต่ำกับเวลา กราฟเส้น I และ V เป็นกราฟแสดงการเย็นตัวของสาร A และ B บริสุทธิ์ ตามลำดับ กราฟ II, III และ IV เป็นกราฟแสดงการเย็นตัวของสารผสม A และ B ที่มีองค์ประกอบต่างกัน

จุดหลอมเหลวหรือจุดเยือกแข็งสามารถหาได้จากกราฟการทดลอง ในการทดลองมักจะหาจุดเยือกแข็งโดยนำสารไปหลอมเหลวแล้วทำให้เย็นลงอย่างสม่ำเสมอ วัดอุณหภูมิที่ลดลงเทียบกับเวลา จะได้เส้นกราฟที่เรียกว่า กราฟการเย็นตัว (cooling curve)

เมื่อนำสารบริสุทธิ์ไปหลอมเหลวแล้วปล่อยให้เย็นลงอย่างช้าๆ และสม่ำเสมอ จะพบว่าเมื่อสารเริ่มแข็งตัวที่จุดเยือกแข็ง อุณหภูมิจะคงที่ และคงที่ตลอดเวลาเมื่อสารแข็งตัว ดังเส้นกราฟที่ I และ V ในรูป 5.1 (ข) จนกว่าจะกลายเป็นของแข็งหมด อุณหภูมิจึงจะลดลงอีกเพื่อให้เท่ากับอุณหภูมิกายนอก ในการทดลองบางครั้ง จะพบว่าในช่วงที่ของเหลวเริ่มเปลี่ยนเป็นของแข็งอุณหภูมิจะไม่คงที่ แต่จะลดลงอย่างรวดเร็ว แล้วเพิ่มขึ้นและคงที่ที่จุดเยือกแข็ง ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการเย็นตัวยิ่งยวด (supercooling) เพราะเกิดการจัดเรียงโมเลกุลของของแข็งไม่ทันเช่นจุด a ในกราฟการเย็นตัวที่ I ในรูป 5.1 (ข)

เส้นกราฟ II ในรูป 5.2 แสดงการเย็นตัวของของผสม A และ B ที่มีเศษส่วนโมลของ B เท่ากับ X_{B1} ในกรณีนี้จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงถึงจุด O หรือที่อุณหภูมิ T_1 สารละลายจะอิมิตัวด้วยสาร A จุดนี้จะเป็นจุดเยือกแข็งจุดแรกของสารละลาย โดยสาร A จะเริ่มแข็งตัวออกจากสารละลาย ความชันของกราฟการเย็นตัวจะเริ่มเปลี่ยนทันที เพราะการแข็งตัวของสารละลายจะปล่อยความร้อนแฝง (latent heat) ออกมา ทำให้อัตราการลดลงของอุณหภูมิของระบบช้าลง และเนื่องจากการที่สาร A กลายเป็นของแข็งก่อน ทำให้องค์ประกอบของสารละลายเปลี่ยน จุดเยือกแข็งของสารละลายจึงไม่คงที่ แต่จะลดลงตามเส้นกราฟ OP ในการทดลองอาจเกิดการการเย็นตัวยิ่งยวด (จุด O') ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็งได้ เส้นกราฟ OP ในกราฟการเย็นตัวมีความสัมพันธ์กับเส้นกราฟ OE ในแผนผังวัฏภาครูป 5.1(ก) ที่อุณหภูมิต่ำๆ บนเส้น OP จะหาองค์ประกอบของสารละลายได้จากเส้นกราฟ OE ตัวอย่างเช่น เมื่อระบบมีอุณหภูมิลดลงเป็น T_2 สารละลายที่เหลืออยู่จะมีเศษส่วนโมลของ B เป็น X_{B2}



รูป 5.2 กราฟการเย็นตัวสำหรับระบบที่ประกอบด้วยสาร A กับ B และเกิดเป็นของผสมยูเทคติกแบบง่าย

เมื่ออุณหภูมิของระบบลดลงเป็น TE จะได้สารละลายอิ่มตัวของทั้งสาร A และ B สารละลายดังกล่าวคือของผสมยูเทคติก (eutectic mixture) นั้นเอง มีองค์ประกอบยูเทคติก (eutectic composition) ของสารละลายเป็น X_E สาร A และ B จะแข็งตัวออกมาจากสารละลายในสัดส่วนที่เหมือนกันกับที่มีในสารละลาย สารละลายจึงมีองค์ประกอบที่คงที่ ตลอดเวลาที่สารแข็งตัว อุณหภูมิจะคงที่ที่ T_E จนกว่าสารจะแข็งตัวจนหมด อุณหภูมิจึงจะลดลงเพื่อให้เท่ากับอุณหภูมิกายนอก

สำหรับของผสมที่แสดงดังกราฟการเย็นตัวเส้น IV จะให้ผลการทดลองคล้ายกับกราฟการเย็นตัวเส้น II แต่ในกรณีของของผสม IV จะพบว่าที่จุดเยือกแข็งจุดแรก สาร B จะแข็งตัวออกมาจากสารละลายก่อน และที่จุดเยือกแข็งจุดสุดท้าย (T_E) สาร A และ B จึงจะแข็งตัวพร้อมกัน ที่อุณหภูมิคงที่ T_E นี้

เส้นกราฟ III นี้ ได้จากของผสม A กับ B ที่มีองค์ประกอบยูเทคติก กราฟการเย็นตัวที่ได้จะมีจุดเยือกแข็งจุดเดียวคืออุณหภูมิ T_E และอุณหภูมิจะคงที่ตลอดเวลาที่สารกำลังแข็งตัว จนกว่าสารจะแข็งตัวจนหมด

จากจุดเยือกแข็งของสารละลายที่มีเศษส่วนโมลต่างๆ ที่ได้จากกราฟการเย็นตัวในการทดลองสามารถนำมาสร้างแผนผังวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว สำหรับระบบของไบบีนิลกับแนพทาลีน

อุปกรณ์ในการทดลอง

1. เทอร์โมมิเตอร์ 0-100 °C
2. หลอดทดลองพร้อมแจ๊คเก็ต แท่งคนสาร และจุกคอร์ก

สารเคมี

1. แนพทาลีน (Naphthalene, $C_{10}H_8$) มวลโมเลกุล 128
2. ไบบีนิล (Biphenyl, $C_{12}H_{10}$) มวลโมเลกุล 154

วิธีทดลอง

1. นำหลอดทดลองที่บรรจุสารผสมไบบีนิลและแนพทาลีน ตามตารางข้างล่างนี้ ไปหาจุดหลอมเหลวของแต่ละเศษส่วนโมล โดยนำหลอดทดลองที่ละลายไปจุ่มลงในน้ำเดือดจนกระทั่งของแข็งในหลอดละลายหมด อุณหภูมิของสารตอนเริ่มต้นจะเป็นเท่าไรก็ได้ แต่จะต้องให้สารหลอมเป็นของเหลวให้หมด

หลอดทดลองที่	1	2	3	4	5	6	7	8	9
มวลของไบบีนิล (g)	0	5	5	8	8	8	15	15	15
มวลของแนพทาลีน(g)	15	15	8	8	5	4	5	2.5	0

2. สวมหลอดทดลองลงในหลอดแจ๊คเก็ต แล้วเสียบเทอร์โมมิเตอร์ลงไป คนของเหลวอย่างสม่ำเสมอพร้อมทั้งอ่านอุณหภูมิตูทุกๆ 30 วินาที บันทึกเวลา และอุณหภูมิลงในสมุดบันทึกผลการทดลอง
3. หลังจากของเหลวเริ่มเปลี่ยนเป็นของแข็ง ให้ทำเครื่องหมายดอกจัน (*) ที่อุณหภูมินั้นไว้ด้วย แต่ยังคงให้อ่านอุณหภูมิตูทุกๆ 30 วินาที ต่อไปอีกประมาณ 7-8 นาที จึงหยุดการทดลอง
4. ทำเช่นเดียวกันนี้ในของผสมทุกๆ หลอด

การคำนวณ

1. คำนวณหาค่าเศษส่วนโมลของระบบไบฟีนิล-แนพทาลิน โดยใช้ค่าน้ำหนักจากตารางข้างบน
2. จากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ลดลงที่บันทึกไว้จากการทดลองกับเวลา ให้เขียนกราฟการเย็นตัวของแต่ละหลอดทดลอง เพื่อหาจุดเยือกแข็งของไบฟีนิลบริสุทธิ์ จุดเยือกแข็งของแนพทาลินบริสุทธิ์ และจุดเยือกแข็งของผสมระหว่างไบฟีนิลกับแนพทาลิน ที่มีองค์ประกอบต่างๆ
3. จากกราฟการเย็นตัวทั้งหมดที่ได้ ให้เขียนแผนผังวัฏภาคของของระบบไบฟีนิล-แนพทาลิน ระหว่างอุณหภูมิและเศษส่วนโมล ที่ความดันบรรยากาศ พร้อมทั้งเขียนรายละเอียดลงในแผนผังวัฏภาคให้สมบูรณ์