

3.3 เอนทาลปี

3.3.1 ที่มาและนิยาม

ในธรรมชาติ ปฏิกริยาเคมี ส่วนใหญ่เกิดภายใต้ความดันคงที่
จากสมการกฎข้อที่หนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta U = q + w$$

ที่ความดันคงที่ $\Delta U = q - P\Delta V$

$$q = \Delta U + P\Delta V = q_p$$

q_p : การถ่ายเทความร้อนของระบบที่ความดันคงที่

$$q_p = [U_f - U_i] + P[V_f - V_i]$$

$$= [U_f + PV_f] - [U_i + PV_i]$$

ถ้ากำหนดให้

$$H = U + PV$$

$$q_p = H_f - H_i$$

$$q_p = \Delta H$$

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

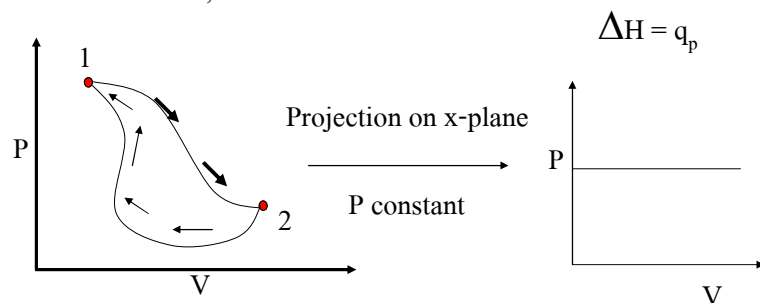


1

เนื่องจาก q ไม่ใช่ state-variable ปริมาณของ q ขึ้นกับเส้นทาง
 H เป็น state-variable

$$H = U + PV$$

U เป็น state-variable, PV ?



2

ที่ความดันคงที่;

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

จากสมการข้างต้น

- H เรียกว่าเอนทาลปี

- ΔH คือ เอนทาลปีที่เปลี่ยนแปลงไป หรือการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี

- เนื่องจาก $\Delta H = q_p$ ดังนั้น ΔH คือ **การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีอันเนื่องจากการถ่ายเทความร้อนของระบบที่ความดันคงที่ (q_p)**

- ΔH เป็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเชิงปริมาณที่สำคัญ เนื่องจาก

“In every day life, most chemical & biological processes take place in vessels that are open to the atmosphere and subjected to constant pressure...”

- ΔH เป็นฟังก์ชันสถานะ

- H เป็น extensive property แต่ H_m (H/n) หรือ the molar enthalpy เป็น intensive property



3

ที่ความดันคงที่;

$$\Delta H = q_p$$

พิจารณาในปฏิกิริยาเคมีหนึ่งเกิดขึ้นที่ความดันคงที่

ถ้าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic)

$$q_p > 0 \rightarrow \Delta H > 0$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic)

$$q_p < 0 \rightarrow \Delta H < 0$$



4

ΔH หรือความร้อนที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือทางกายภาพ ซึ่งมีหลายชนิด การระบุชนิดของ ΔH ช่วยทำให้เห็นว่ามาจากการเปลี่ยนแปลงแบบใด ΔH ที่สำคัญ เช่น

ΔH_f : ความร้อนในการเกิดสารประกอบ (heats of formation)	} chemical changes
ΔH_{comb} : ความร้อนในกระบวนการสันดาป (heats of combustion)	
ΔH_{vap} : ความร้อนในการกลายเป็นไอ (heats of vaporization)	} physical changes
ΔH_{fus} : ความร้อนในการหลอมเหลว (heats of fusion)	

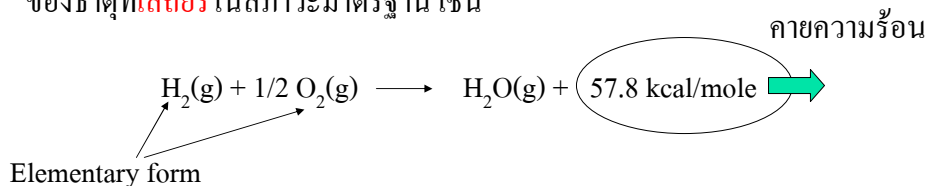
อาศัยสมบัติฟังก์ชันสถานะของ ΔH ช่วยในการคำนวณหา ΔH ประเภทต่างๆ ที่ไม่สามารถวัดจากการทดลองได้โดยตรง



5

3.3.2 การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน ของการเกิดสารประกอบ

ΔH_f° คือ the standard enthalpy change of formation หรือการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดสารประกอบ 1 โมลจากธาตุหรือโมเลกุลของธาตุที่เสถียรในสภาวะมาตรฐาน เช่น

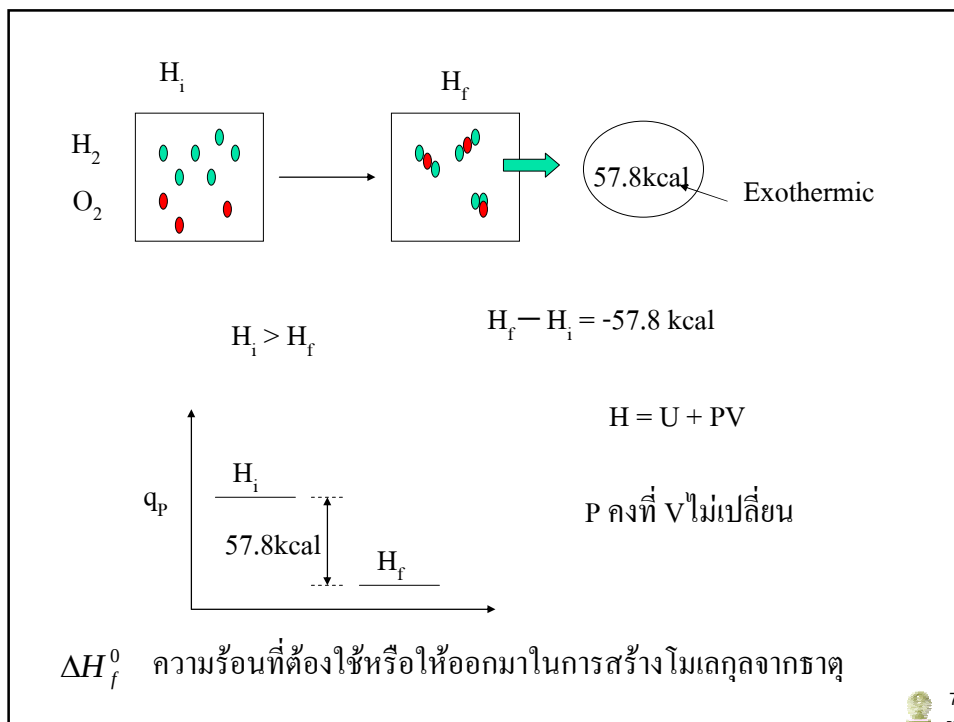


$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -57.8 \text{ kcal/mole (exothermic)}$$

นั่นคือ น้ำ(ก๊าซ) จำนวน 1 โมลที่เกิดจาก $\text{H}_2(\text{g})$ 1 โมลและ $\text{O}_2(\text{g})$ 1/2 โมล จะให้ความร้อน 57.8 kcal ที่สภาวะมาตรฐาน



6



ในกรณีน้ำอยู่ในสถานะของเหลว $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_f^0} H_2O(l)$

$\Delta H_f^0(H_2O(l)) = -68.3 \text{ kcal/mole}$

ซึ่งคิดเป็น ผลรวมของค่าเอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลง คือ

$H_2(g) + 1/2 O_2(g) \xrightarrow[\text{chemical changes}]{-57.8} H_2O(g) \xrightarrow[\text{physical changes}]{-10.5} H_2O(l)$

$\Delta H_f^0(H_2O(l)) = \Delta H_f^0(H_2O(g)) + \Delta H_{cond}^0(H_2O)$

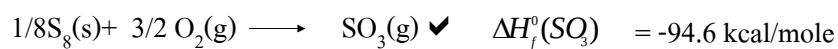
ΔH_{cond} the enthalpy of condensation = $-\Delta H_{vap}$

ΔH_{vap} : ความร้อนในการกลายเป็นไอ (heats of vaporization)

ΔH_f^0 เป็นค่าที่มีประโยชน์ในการศึกษาพลังงานหรือการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาเคมี (ΔH_{rxn}^0 : the standard reaction enthalpy)

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n\Delta H_f^0(\text{products}) - \sum m\Delta H_f^0(\text{reactants})$$

- ค่า ΔH_f^0 ของสารประกอบพิจารณาจากธาตุหรือโมเลกุลที่เป็น homoatomic molecules ที่เสถียร สามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการคำนวณ ΔH_{rxn}^0



↑

ไม่ใช่ homoatomic molecules ดังนั้นต้องคำนวณโดยใช้ ΔH_{rxn}^0



9

ตารางแสดงค่า ΔH_f^0 (kcal/mole) ของสารบางชนิด

ธาตุ

สารประกอบ

$\text{F}_2(\text{g})$ 0.0

$\text{Cl}_2(\text{g})$ 0.0

$\text{Br}_2(\text{l})$ 0.0

$\text{Br}_2(\text{g})$ +7.4

$\text{I}_2(\text{s})$ 0.0

$\text{I}_2(\text{g})$ +14.9

$\text{C}(\text{s, graphite})$ 0.0

$\text{C}(\text{s, diamond})$ +0.45

$\text{S}_8(\text{s})$ 0.0

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -68.3

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ -57.8

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ -20.2

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ +12.5

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ +54.2

$\text{SO}_2(\text{g})$ -70.9

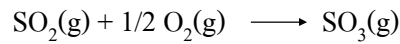
$\text{SO}_3(\text{g})$ -94.6

- ธาตุหรือโมเลกุลที่เป็น homoatomic molecules ที่อยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งและมีความเสถียรภายใต้สภาวะมาตรฐานให้ถือว่าเป็น the reference state นั่นคือ ΔH_f^0 มีค่าเท่ากับ 0

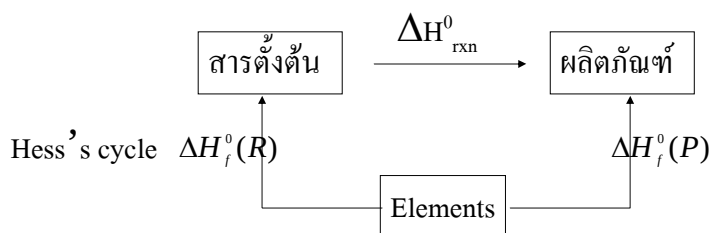


10

ตัวอย่าง การใช้ค่า ΔH_f° คำนวณหา ΔH_{rxn} ของปฏิกิริยา (Enthalpy of reaction)

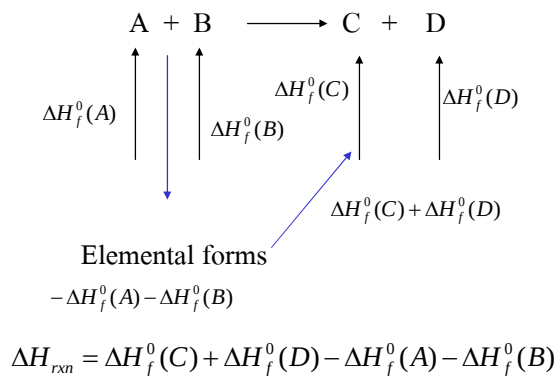


เนื่องจาก $\text{SO}_3(\text{g})$ ไม่ได้เกิดจากธาตุเสถียร (เพราะ SO_2 ไม่ใช่ homoatomic molecules ที่เสถียร) ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้ค่า ΔH_f° จากตารางได้
อย่างไรก็ตาม ถ้าเรารู้ว่า SO_2 และ SO_3 เกิดจาก S_8 และทราบค่า $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2)$ และ $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3)$ เราก็สามารถหา ΔH_{rxn} ของปฏิกิริยาได้ โดยอาศัย Hess's law และสมบัติฟังก์ชันสถานะของ ΔH ดังนี้



11
PS

(Germain) Hess's law : การเปลี่ยนแปลงพลังงานในปฏิกิริยาเคมีไม่ขึ้นกับเส้นทางจากสถานะเริ่มต้นไปสู่สถานะสุดท้าย เนื่องจากเอนทาลปีเป็นฟังก์ชันสถานะ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยามีค่าเท่าเดิม ไม่ว่าปฏิกิริยาจะเกิดในเส้นทางใดก็ตาม นั่นคือ



12
PS

$$\begin{array}{ccc} \text{สารตั้งต้น} & \xrightarrow[\text{เส้นทาง (a)}]{\Delta H_{\text{rxn}}} & \text{ผลิตภัณฑ์} \\ \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) & \longrightarrow & \text{SO}_3(\text{g}) \\ \text{สถานะเริ่มต้น} & & \text{สถานะสุดท้าย} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & \text{เส้นทาง (b)} & \\ \Delta H_f(\text{R}) & \searrow \quad \nearrow & \Delta H_f(\text{P}) \\ & \text{S}_8 & \end{array}$$

จากตัวอย่างปฏิกิริยา

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_f^0(\text{SO}_3) - \Delta H_f^0(\text{SO}_2) = \Delta H_f^0(\text{product}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactant})$$

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

 13

หาค่า ΔH_{rxn}^0 ของ $\text{SO}_3(\text{g})$ โดยใช้ Hess' s law

$$\begin{array}{ccc} \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) & \xrightarrow[\text{เส้นทาง (a)}]{} & \text{SO}_3(\text{g}) \\ \text{สถานะเริ่มต้น} & & \text{สถานะสุดท้าย} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & \text{เส้นทาง (b)} & \\ & \searrow \quad \nearrow & \\ & \text{S}_8 & \end{array}$$

$$1/8 \text{S}_8(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g})$$
 ในกรณีสารตั้งต้น $\Delta H_f^0(\text{SO}_2) = -70.9 \text{ kcal/mole}$

$$1/8 \text{S}_8(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_3(\text{g})$$
 สำหรับผลิตภัณฑ์ $\Delta H_f^0(\text{SO}_3) = -94.6 \text{ kcal/mole}$

 14

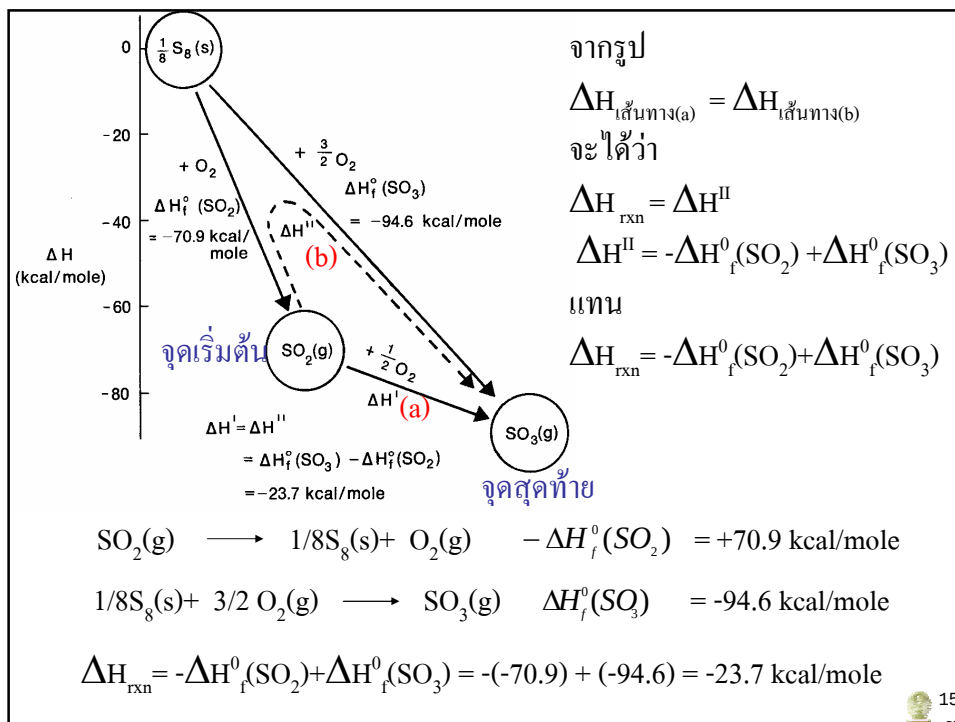
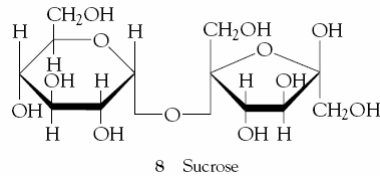
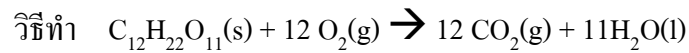


Table 1.8 Standard enthalpies of formation at 298.15 K*

Substance	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	Substance	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
<i>Inorganic compounds</i>		<i>Organic compounds</i>	
Ammonia, $\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11	Adenine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{s})$	+96.9
Carbon monoxide, $\text{CO}(\text{g})$	-110.53	Alanine, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}(\text{s})$	-604.0
Carbon dioxide, $\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0
Hydrogen sulfide, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.63	Butanoic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}(\text{l})$	-533.8
Nitrogen dioxide, $\text{NO}_2(\text{g})$	+33.18	Ethane, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68
Nitrogen monoxide, $\text{NO}(\text{g})$	+90.25	Ethanoic acid, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-484.3
Sodium chloride, $\text{NaCl}(\text{s})$	-411.15	Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277.69
Water, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	α -D-Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1268
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	Guanine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}(\text{s})$	-183.9
		Glycine, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}(\text{s})$	-528.5
		N-Glycylglycine, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3(\text{s})$	-747.7
		Hexadecanoic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(\text{s})$	-891.5
		Leucine, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}(\text{s})$	-637.4
		Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81
		Methanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.86
		Sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-2222
		Thymine, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2(\text{s})$	-462.8
		Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s})$	-333.1

*A longer list is given in the Data section at the end of the book.

ตัวอย่าง จงประมาณค่าเอนทัลปีของการสันดาปของซูโครส โดยอาศัย enthalpy of formation ที่กำหนดไว้ในตาราง



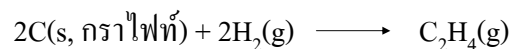
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}} &= 12 \Delta H_f^\circ(CO_2, g) + 11 \Delta H_f^\circ(H_2O, l) - \Delta H_f^\circ(C_{12}H_{22}O_{11}, s) - 12 \Delta H_f^\circ(O_2, g) \\ &= 12 \cdot (-393.51) + 11 \cdot (-285.83) - 2222 - 12 \cdot 0 \quad \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -5644 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



17

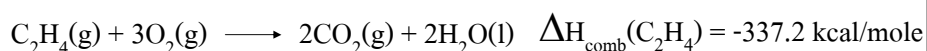
3.3.3 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ในกระบวนการสันดาป

ในบางปฏิกิริยาเราไม่สามารถวัด ΔH_f° ได้โดยตรง เช่น การวัด ΔH_f° ของเอทิลีนจากปฏิกิริยาต่อไปนี้



อย่างไรก็ตาม เราสามารถใช้ ΔH_{comb} (การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีในกระบวนการสันดาป) มาช่วยในการคำนวณ ΔH_f° ของเอทิลีน

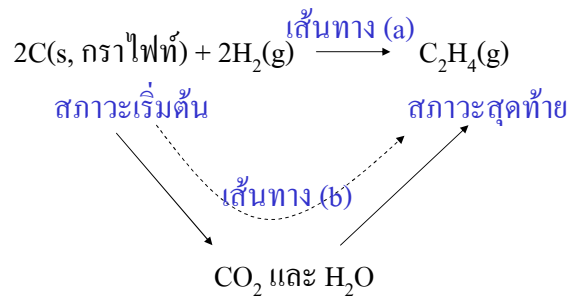
$\Delta H_{\text{comb}}(C_2H_4)$ วัดได้จากการทดลองของปฏิกิริยา



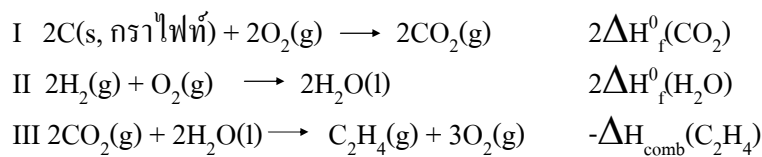
ดังนั้นสิ่งที่ต้องพิจารณาต่อไป คือเอนทัลปีของการเกิด CO_2 และ H_2O



18



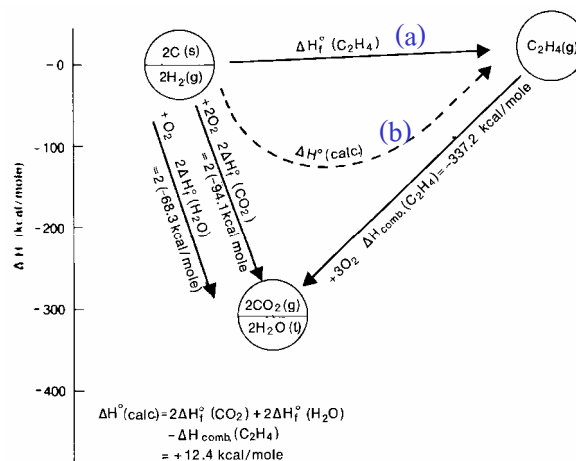
เนื่องจาก ΔH เป็นฟังก์ชันสถานะ จะได้ว่า $\Delta H_{\text{เส้นทาง(a)}} = \Delta H_{\text{เส้นทาง(b)}}$
 พิจารณาเส้นทาง (b) ประกอบด้วย



$$\Delta H_{\text{เส้นทาง(b)}} = 2\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4)$$



19



จาก $\Delta H_{\text{เส้นทาง(a)}} = \Delta H_{\text{เส้นทาง(b)}}$

แทนด้วย
$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 2\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$= 2(-94.1) + 2(-68.3) - (-337.2) =$$



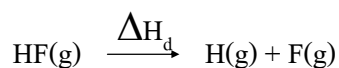
20

3.3.4 ΔH_f^0 ในการคำนวณพลังงานพันธะ

พลังงานพันธะหมายถึงพลังงานศักย์ของการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล

ในการหาพลังงานพันธะ เราสามารถพิจารณาในรูปของพลังงานที่ใช้ในการสลายพันธะ (bond dissociation energy) หรือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีในการสลายพันธะ (enthalpy change of bond dissociation, ΔH_d)

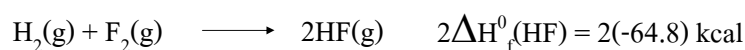
พิจารณาการสลายพันธะของ HF



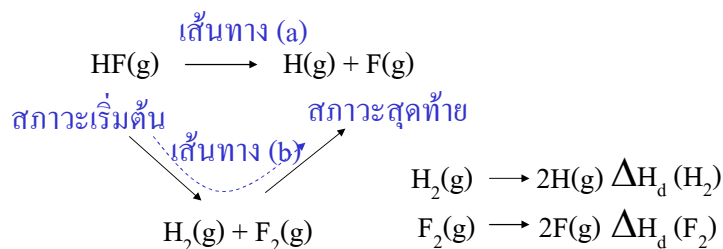
อย่างไรก็ตาม เราไม่สามารถวัด ΔH_d จากปฏิกิริยาดังกล่าวได้โดยตรง ดังนั้น จึงต้องคำนวณจากเส้นทางอื่น



จากค่า $\Delta H_f^0(\text{HF})$ เราทราบว่าปฏิกิริยาเป็นดังนี้



เมื่อเขียนแผนภาพแสดงเส้นทางที่เกี่ยวข้องของปฏิกิริยา จะได้



ดังนั้นถ้าเราทราบ $\Delta H_d(\text{H}_2)$ และ $\Delta H_d(\text{F}_2)$ เราจะสามารถหา $\Delta H_d(\text{HF})$ ที่ต้องการได้ นั่นคือ

$$\Delta H_{\text{เส้นทาง(b)}} = -2\Delta H_f^0(\text{HF}) + \Delta H_d(\text{H}_2) + \Delta H_d(\text{F}_2)$$



จาก $\Delta H_{\text{เส้นทาง(a)}} = \Delta H_{\text{เส้นทาง(b)}}$

$$2\Delta H_d(\text{HF}) = -2\Delta H_f^0(\text{HF}) + \Delta H_d(\text{H}_2) + \Delta H_d(\text{F}_2)$$

$$= -2(-64.8) + 104.2 + 37.8 = 271.6 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_d(\text{HF}) = 271.6/2 = 135.8 \text{ kcal/mole}$$

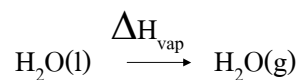


23

3.3.5 การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ

(The enthalpy of phase transition) : physical change

ก) ของเหลวกลายเป็นไอ เช่น ต้มน้ำ 1 mole ที่ $T = 100^\circ\text{C}$ ระเหยกลายเป็นไอ



ที่ความดันคงที่

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

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - P\Delta V$$

ΔU_{vap} บอกถึงพลังงานที่ต้องใช้ในการสลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของน้ำ (โมเลกุลของเหลวอยู่ใกล้ชิดกันมากกว่าไอ)

จากการทดลอง $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 9.82 \text{ kcal/mole}$



24

พิจารณา $P \Delta V$; $\Delta V = V_{\text{ไอ}} - V_{\text{ของเหลว}}$
 เนื่องจาก $V_{\text{ไอ}} \gg V_{\text{ของเหลว}}$
 ดังนั้น $\Delta V \approx V_{\text{ไอ}}$ ทำให้ $P \Delta V = P V_{\text{ไอ}}$
 กฎของก๊าซอุดมคติ $P V_{\text{ไอ}} = n_{\text{ไอ}} R T = 1 (1.987 \text{ cal/mole K}) (373\text{K})$
 $= 741 \text{ cal/mole} = 0.741 \text{ kcal/mole}$ จาก
 สมการ $\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - P \Delta V$
 แทนค่า $\Delta U_{\text{vap}} = 9.82 - 0.741 = 9.081 \text{ kcal/mole}$

เมื่อพิจารณา ΔH_{vap} กับ $P \Delta V$ จะเห็นว่า $\Delta H_{\text{vap}} \gg P \Delta V$
 หากเปรียบเทียบระหว่าง ΔU_{vap} และ ΔH_{vap} จะเห็นว่าใกล้เคียงกัน (ต่างกัน
 ไม่ < 10%) ดังนั้นการทดลองวัดปริมาณ ΔH_{vap} จึงสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้ว่า
 ต้องใช้ความร้อนเท่าไรในการระเหยสารตัวอย่าง

(ลองเปรียบเทียบ ΔU_{vap} และ ΔH_{vap} ในกรณีเปลี่ยนสถานะของแข็งเป็นของเหลว)



25

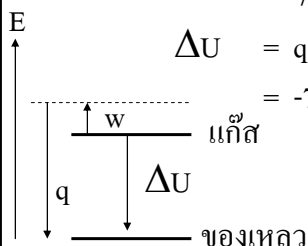
โจทย์ 3.3 ก๊าซเอทานอล 2 โมลควบแน่น (condensation) จนเป็นของเหลว
 ที่อุณหภูมิ 64°C กำหนดให้กระบวนการดังกล่าวเกิดที่ความดันคงที่ จงหาค่า
 w , q , ΔU และ ΔH ($\Delta H_{\text{vap}} = 35.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)

วิธีทำ $w = -P \Delta V = -P [V_{\text{ของเหลว}} - V_{\text{ไอ}}] \approx -P [-V_{\text{ไอ}}] = n R T$
 $= (2 \text{ mol})(8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(64 + 273) \text{ K}$
 $= 5604 \text{ J} = 5.604 \text{ kJ}$
 $q = q_p = \Delta H_{\text{con}} = n (-\Delta H_{\text{vap}}) = (2 \text{ mol}^{-1})(-35.3 \text{ kJ mol}^{-1})$
 $= -70.6 \text{ kJ}$

$$\Delta U = q + w$$

$$= -70.6 + 5.604 = -65.004 \text{ kJ}$$

ตอบ



26