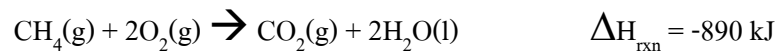


3.3.6 การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาการสันดาปที่ปริมาตรคงที่

พิจารณาตัวอย่าง chemical change



$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta U_{\text{rxn}} + \Delta PV(\text{gas})$$

ตัดค่า PV ของ condense phase เพราะน้อยมาก ($V_{\text{gas}} \gg V_{\text{condense phase}}$)

ที่ปริมาตรคงที่ $\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta U_{\text{rxn}} + (P\Delta V + V\Delta P)$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta U_{\text{rxn}} + V\Delta P_{\text{gas}}$$

พิจารณาเป็นแก๊สอุดมคติ $\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta U_{\text{rxn}} + V\Delta\left(\frac{nRT}{V}\right)_{\text{gas}}$

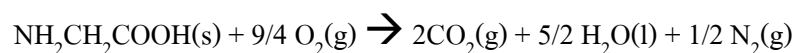
$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta U_{\text{rxn}} + RT\Delta n_{\text{gas}}$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = n_{\text{product}} - n_{\text{reactant}}$$



1

ตัวอย่าง จงคำนวณเอนทาลปีของปฏิกิริยาการสันดาปของกรดอะมิโนไกลซีน ภายใต้สภาวะปริมาตรคงที่ โดยที่ $\Delta U_{\text{rxn}} = -969.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ที่ $T = 298.15 \text{ K}$ กำหนดให้



วิธีทำ $\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta U_{\text{rxn}} + RT\Delta n_{\text{gas}}$

$$\Delta n_{\text{gas}} = (2 + 1/2) - 9/4 = 1/4$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}} &= -969.6 \text{ kJ mol}^{-1} + (1/4) * 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 298.15 \text{ K} \\ &= -969.6 + 0.62 \text{ kJ mol}^{-1} = -969.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



2

Table 1.5 Standard enthalpies of combustion

Substance	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
Carbon, C(s, graphite)	-394
Carbon monoxide, CO(g)	-394
Citric acid, C ₆ H ₈ O ₇ (s)	-1985
Ethanol, C ₂ H ₅ OH(l)	-1368
Glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808
Glycine, CH ₂ (NH ₂)COOH(s)	-969
Hydrogen, H ₂ (g)	-286
iso-Octane, * C ₈ H ₁₈ (l)	-5461
Methane, CH ₄ (g)	-890
Methanol, CH ₃ OH(l)	-726
Methylbenzene, C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	-3910
Octane, C ₈ H ₁₈ (l)	-5471
Propane, C ₃ H ₈ (g)	-2220
Pyruvic acid, CH ₃ (CO)COOH(l)	-950
Sucrose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-5645
Urea, CO(NH ₂) ₂ (s)	-632

* 2,2,4-Trimethylpentane.



3

3.4 ความจุความร้อน (Heat capacity)

ความจุความร้อนของสาร (heat capacity of substance, C) คือปริมาณความร้อนที่ให้กับสารซึ่งทำให้มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 K นั่นคือ

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (3.20)$$

สำหรับการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทีละน้อย สมการความจุความร้อนจะเป็น

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (3.21)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่างความร้อน พลังงานภายใน และงานเชิงกล

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

$$C = \frac{d(\Delta U + P\Delta V)}{dT} \quad (3.22)$$

ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.23)$$

ความจุความร้อนที่ความดันคงที่

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.24)$$



4

ความจุความร้อนของสารปริมาณ 1 โมล เรียกว่า molar heat capacity of substance เราใช้ $C_{v,m}$ หรือ $C_{p,m}$

จาก eq 3.23 ความจุความร้อนของสารที่ปริมาตรคงที่ $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

$$dU = C_v dT$$

$$\int_{U_i}^{U_f} dU = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT$$

$$U_f - U_i = C_v [T_f - T_i] \quad \text{ถ้า } C_v \text{ เป็นค่าคงที่}$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = q_v$$

นั่นคือ

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในคือค่าปริมาณความร้อนที่ให้กับระบบในสถานะปริมาตรคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับ ผลคูณระหว่างค่าความจุความร้อนของสารที่ปริมาตรคงที่กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป



5

จาก eq 3.24 ความจุความร้อนของสารที่ความดันคงที่ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{H_i}^{H_f} dH = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = C_p [T_f - T_i] \quad \text{ถ้า } C_p \text{ เป็นค่าคงที่ ;}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = q_p$$

นั่นคือ

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีคือค่าปริมาณความร้อนที่ให้กับระบบในสถานะความดันคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับ ผลคูณระหว่างค่าความจุความร้อนของสารที่ความดันคงที่กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

ดังนั้นถ้าหากเราทราบ C_v หรือ C_p ก็สามารถหา ΔU หรือ ΔH ของสารได้



6

Statistical thermodynamics: microscopic view

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

gas: monoatomics, linear and non-linear molecule

$$U = KE + PE, \quad KE = KE_{\text{trans}} + KE_{\text{rot}} + KE_{\text{vib}}$$

Modes of motion/degree of freedom (x,y,z)

- 1) translation = $U_{\text{trans}} = KE_{\text{trans}}$; DOF = 3
- 2) rotation = $U_{\text{rot}} = KE_{\text{rot}}$; DOF = 2 (linear) / 3 (non-linear)
- 3) vibration = $U_{\text{vib}} = KE_{\text{vib}} + PE_{\text{vib}}$; DOF = 3N-5 (linear) / 3N-6 (non-linear)

ในแต่ละ motion; $U_{KE} = 1/2 N k_B T = 1/2 n R T$ (equipartition theorem)

$$C_v (\text{monoatomics}) = 3/2 nR + 0 + 0 = 3/2 nR$$

$$C_v (\text{linear}) = 3/2 nR + 2/2 nR + (3N-5)nR = 5/2 nR + (3N-5) nR$$

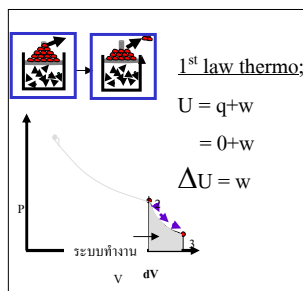
$$C_v (\text{non-linear}) = 3/2 nR + 3/2 nR + (3N-6)nR = 3 nR + (3N-6) nR$$



7

ใช้ C_v คำนวณ w ในกระบวนการอะเดียเบติก

ไม่มีการถ่ายเทความร้อน, $q = 0$



1st law thermo;
 $U = q + w$
 $= 0 + w$
 $\Delta U = w$

$$\begin{aligned} w_{ad} &= \Delta U \\ &= C_v dT \\ &= \int_{T_i}^{T_f} C_v dT \\ &= C_v (T_f - T_i) \end{aligned}$$

$$q = 0, \quad \Delta U = w_{ad} = C_v \Delta T$$

$T_f > T_i$ หรือ $(T_{\text{cold}} \rightarrow T_{\text{hot}}) \rightarrow$ adiabatic compression

$T_f < T_i$ หรือ $(T_{\text{hot}} \rightarrow T_{\text{cold}}) \rightarrow$ adiabatic expansion



8

ความสัมพันธ์ระหว่าง V และ T ในกระบวนการอะเดียเบติก

เมื่อระบบขยายตัวแบบอะเดียเบติกใน insulator container (ระบบโดดเดี่ยว ปริมาตรคงที่) $\longrightarrow$ V เพิ่มขึ้น, T ลด

$$\begin{aligned}
 w &= C_V dT = -P dV \\
 \frac{C_V dT}{T} &= -\frac{nR}{V} dV \\
 C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\
 C_V \ln \frac{T_f}{T_i} &= -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \\
 C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) &= nR \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) \\
 c = C_V/nR; \quad \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c &= \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) \quad \text{-----}
 \end{aligned}$$

หรือ

$$\begin{aligned}
 V_f T_f^c &= V_i T_i^c \\
 \frac{T_f}{T_i} &= \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}
 \end{aligned}$$



9

โจทย์ 3.5 ก๊าซ Ar 0.020 mol ขยายตัวแบบ reversible adiabatic expansion ที่ 25 °C จาก 0.5L เป็น 1.0L จงหาอุณหภูมิสุดท้ายและงานที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซ กำหนดให้ $C_{V,m}(\text{Ar}) = 12.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

วิธีทำ $T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}$; $c = \frac{C_{V,m}}{R} = \frac{(12.48 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{(8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})}$

$$T_f = (298\text{K}) \times \left(\frac{0.5\text{L}}{1.0\text{L}} \right)^{1/1.501} = 188\text{K}$$

$$w_{ad} = C_V \Delta T = (0.020\text{mol})(12.48\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(188\text{K} - 298\text{K})$$

$$= -27 \text{ J}$$

ตอบ



10

3.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง C_p และ C_v

3.7.1 ความดันภายใน (internal pressure), π_T

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงระหว่างพลังงานภายใน U_i และ U_f

$$U_f = U_i + dU$$

U เป็นฟังก์ชันของ V และ T (V และ T เป็นตัวแปรอิสระ P เป็นตัวแปรตาม)

ดังนั้น

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + C_v dT$$

$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ เรียกว่า ความดันภายใน (internal pressure) ซึ่งสัมพันธ์
แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล

สำหรับก๊าซอุดมคติ $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$



3.7.2 $C_p - C_v$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

(จาก $H = U + P\Delta V$)

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

พิจารณา $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$

$$dU(V, T) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{p, T} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p, V} dT \right]$$

$$\frac{dU}{dT} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{p, T} \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p, V} \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + C_v$$

$$\left[\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \leftarrow \alpha : \text{สัมประสิทธิ์ของการขยายตัว (expansion coefficient)}$$



แทน $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ ในสมการ จะได้

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \end{aligned}$$

สำหรับก๊าซอุดมคติ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ U ไม่ได้เป็นฟังก์ชันของ V

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = P \left(\frac{\partial (nRT/P)}{\partial T}\right)_P = nR \quad \boxed{C_p - C_v = nR}$$

หรือ $\boxed{C_{p,m} - C_{v,m} = R}$ $C_{p,m} > C_{v,m} \sim 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



13

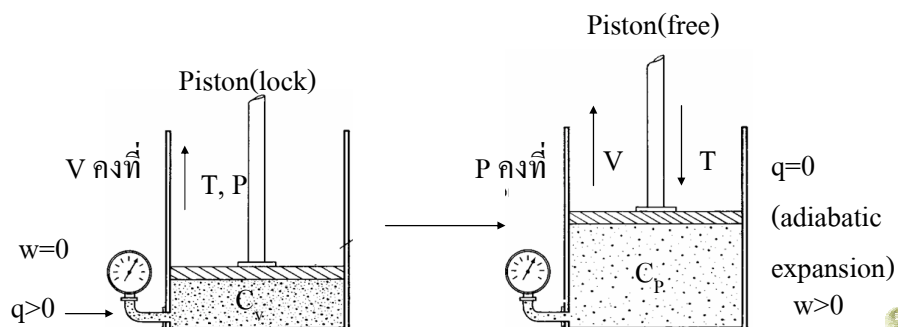
3.7.3 อัตราส่วนความจุความร้อน (Heat capacity ratio, γ)

Heat capacity ratio หรือ adiabatic index หรือ ratio of specific heat หรือ isentropic expansion factor : γ หรือ K

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

$$\gamma = C_{p,m} / C_{v,m} \quad \gamma > 1 \text{ เสมอ } (C_{p,m} > C_{v,m})$$

$$\gamma = C_{v,m} + R / C_{v,m} = 1 + R / C_{v,m}$$



14

Heat capacity ratio ของแก๊สต่างๆ

on temperature and the energy capacity

Heat Capacity Ratio for various gases ^{[1][2]}								
Temp.	Gas	γ	Temp.	Gas	γ	Temp.	Gas	γ
-181°C	H ₂	1.597	200°C	Dry Air	1.398	20°C	NO	1.400
-76°C		1.453	400°C		1.393	20°C	N ₂ O	1.310
20°C		1.410	1000°C		1.365	-181°C	N ₂	1.470
100°C		1.404	2000°C		1.088	15°C		1.404
400°C		1.387	0°C	CO ₂	1.310	20°C	Cl ₂	1.340
1000°C		1.358	20°C		1.300	-115°C		1.410
2000°C	He	1.318	100°C		1.281	-74°C	CH ₄	1.350
20°C		1.660	400°C		1.235	20°C		1.320
20°C	H ₂ O	1.330	1000°C	CO	1.195	15°C	NH ₃	1.310
100°C		1.324	20°C		1.400	19°C	Ne	1.640
200°C	Ar	1.310	-181°C	O ₂	1.450	19°C	Xe	1.660
-180°C		1.760	-76°C		1.415	19°C	Kr	1.680
20°C		1.670	20°C		1.400	15°C	SO ₂	1.290
0°C		1.403	100°C		1.399	360°C	Hg	1.670
20°C	Dry Air	1.400	200°C		1.397	15°C	C ₂ H ₆	1.220
100°C		1.401	400°C		1.394	16°C	C ₃ H ₈	1.130

15
PS

จากความสัมพันธ์ระหว่าง T และ V ในกระบวนการอะเดียเบติก

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma} = \frac{T_f V_i}{T_i V_f} = \left(\frac{V_i}{T_i} \right) \left(\frac{T_f}{V_f} \right) = \left(\frac{nR}{P_i} \right) \left(\frac{P_f}{nR} \right)$$

$$P_i V_i^{\gamma} = P_f V_f^{\gamma} = \text{ค่าคงที่}$$

$$\left[\begin{array}{l} \gamma = 1 + R / C_{v,m} = 1 + 1/c \\ 1/c = \gamma - 1 \end{array} \right]$$

16
PS

3.8 การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีที่ปริมาตรคงที่ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$

$$dH(P, T) = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + C_p$$

อาศัยกฎลูกโซ่ เปลี่ยนสมการอนุพันธ์ย่อยให้อยู่ในรูปที่มีความหมายทางกายภาพ นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\mu C_p$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$



17

การเปลี่ยนสมการอนุพันธ์ย่อยข้างต้น อาศัยกฎลูกโซ่ของออยเลอร์ (Euler's chain rule) สำหรับการอนุพันธ์ฟังก์ชันที่มีตัวแปรตามสามชนิดคือ x, y และ z สัมพันธ์ซึ่งกันและกัน นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

และใช้เอกลักษณ์การกลับเศษส่วน (reciprocal identity) $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

ถ้ากำหนดให้ $x = P, y = T$ และ $z = V$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$

ถ้ากำหนดให้ $x = H, y = P$ และ $z = T$ $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\mu C_p$



18

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีที่มีปริมาตรคงที่

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right)C_p$$

Material properties

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Isothermal compressibility หรือ ความสามารถในการถูกบีบอัดภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ : a measure of the **relative volume change** of a fluid or solid as a **response to a pressure change**

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

expansion coefficient: the tendency of a matter to change in **volume** in response to a change in temperature.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

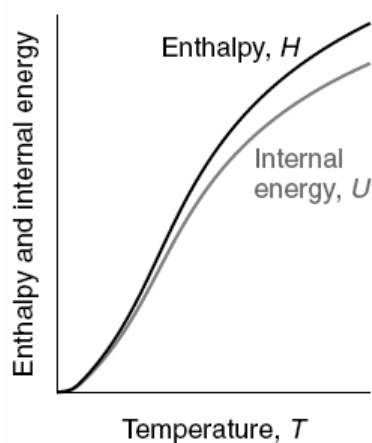
สัมประสิทธิ์ของจูล-ทอมสัน (Joule-Thomson coefficient)

19



3.4.2 ความจุความร้อนขึ้นกับอุณหภูมิ

- เอนทาลปีและพลังงานภายในแปรผันตามอุณหภูมิ



- 1) The enthalpy is always **greater than** the internal energy of the system, particularly at higher temperature.
- 2) Such difference ($\Delta H - \Delta U$) increases with temperature

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

20

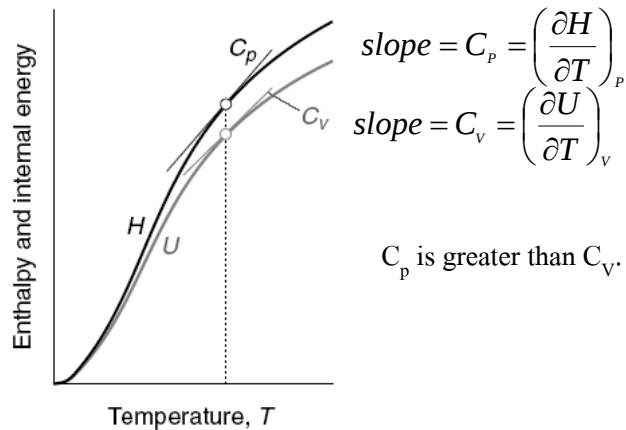


C_v หรือ C_p จึงไม่ใช่ค่าคงที่แต่เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับอุณหภูมิและชนิดของสาร

จากความสัมพันธ์ $\Delta U = C_p \Delta T$

$\Delta U = C_v \Delta T$

C_v หรือ C_p ได้จากความชันของกราฟระหว่าง H หรือ U กับ T



21
PS

- ในการคำนวณปริมาณร้อน ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการกำหนด C_v หรือ C_p เป็นค่าคงที่มีเพียงเล็กน้อย จึงตัดทิ้งได้ โดยเฉพาะถ้าช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนไม่มาก และระบบมีพฤติกรรมเหมือนก๊าซอุดมคติ
- แต่บางการทดลอง หากตัดทิ้งจะให้ความคลาดเคลื่อนสูง ดังนั้นสมการรูปทั่วไปของ $C_{p,m}$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (Kirchhoff's law) แสดงได้ดังนี้

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

a, b และ c เป็นเลขสัมประสิทธิ์ ซึ่งเป็นข้อมูลที่ได้จากการทดลอง เช่น

$C_{p,m}(\text{CO}_2)$; $a = 44.22$, $b = 8.79 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $c = -8.62 \times 10^5 \text{ K}^2$

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})$; $a = 75.29$, $b = 0$, $c = 0$

22
PS

ตัวอย่าง 3.4 จงคำนวณ ΔH ของก๊าซ N_2 1 โมล เมื่อได้รับความร้อนทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 25°C ไปเป็น 100°C กำหนดให้

$$C_{p,m}(N_2); a = 28.58, b = 3.77 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}, c = -0.50 \times 10^5 \text{ K}^2$$

วิธีทำ $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$

$$\Delta H = a[T]_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{2}b[T^2]_{T_1}^{T_2} - c\left[\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta H = a(373 - 298) + \frac{1}{2}b(373^2 - 298^2) - c\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right)$$

$$= 75a + 25162.5b + 6.75 \times 10^{-4}c$$

$$= 2.205 \text{ kJ mol}^{-1}$$



23

3.5 Kirchhoff's law

$$dH_m^0 = C_{p,m}^0 dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH_m^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^0 dT$$

$$H_m^0(T_2) = H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^0 dT$$

เมื่อพิจารณาใช้ ΔH_{rxn}^0 แทน H_m^0

$$\Delta H_{rxn}^0(T_2) = \Delta H_{rxn}^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$

ΔC_p^0 : the difference of the molar heat capacities of products and reactants under standard conditions weighted by the stoichiometric numbers in RXN

$$\Delta C_p^0 = \sum_{product} m C_{p,m}^0 - \sum_{reactant} n C_{p,m}^0$$

ในกรณี ΔC_p^0 ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ จะได้ว่า

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT = \Delta C_p^0 \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta C_p^0 (T_2 - T_1)$$

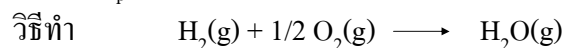


24

ตัวอย่าง 3.5 ค่าเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดไอน้ำที่อุณหภูมิ 298K เท่ากับ $-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ จงคำนวณค่าเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดไอน้ำที่อุณหภูมิ 100°C โดยกำหนดค่าความจุความร้อนจำเพาะต่อโมลที่ความดันคงที่ของสารต่างๆ ต่อไปนี้

สาร	$C_{p,m}^0 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$
$\text{H}_2\text{O(g)}$	33.58
$\text{H}_2\text{(g)}$	28.84
$\text{O}_2\text{(g)}$	29.37

และ ΔC_p^0 ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ



$$\Delta C_p^0 = C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O, g}) - \{C_{p,m}^0(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^0(\text{O}_2, \text{g})\}$$

$$= -9.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Kirchhoff's law

$$\Delta H_f^0(T_2) = \Delta H_f^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$

ΔC_p^0 ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

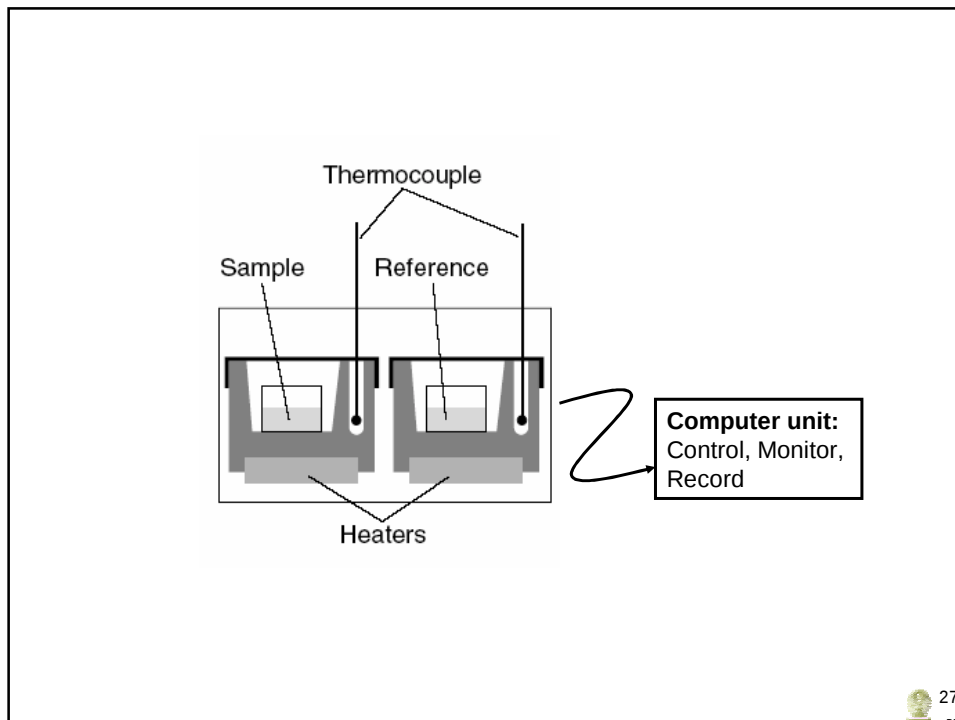
$$\Delta H_f^0(T_2) = \Delta H_f^0(T_1) + \Delta C_p^0(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_f^0(393) = \Delta H_f^0(298) + \Delta C_p^0(393 - 298)$$

$$= -241.82 + (-9.94)(75)$$

$$= -242.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



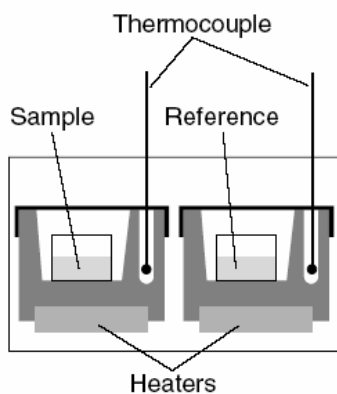


3.3.7 Differential Scanning Calorimetry

- เครื่องมือพื้นฐานที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเรียกว่า **เครื่องแคลลอรีมิเตอร์ (calorimeter)**
- เครื่อง DSC (Differential Scanning Calorimetry) เป็นเครื่องมือวัด ΔH ของ **สารตัวอย่าง** และ **สารแบลนค์** (Blank sample) ในเวลา **พร้อมๆ กัน** โดยวิธีการ **ปรับ (scan)** อุณหภูมิและ **เปรียบเทียบ (differentiate)** สารทั้งสอง
- มีความไว (sensitivity) ความละเอียดและแม่นยำสูง
- ใช้วัดความร้อนที่ให้หรือได้รับในช่วงที่สารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงที่ **สถานะความดันคงที่**

-Scanning :การสแกนอุณหภูมิ ; $T = T_i + \alpha t$ (α คืออัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $K s^{-1}$)

- Differential : เปรียบเทียบความแตกต่าง (T หรือ q_p) ระหว่างสารตัวอย่าง กับสารเบสคง



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{sample}} &= q_p^1 - q_p^2 \\ &= q_p^{\text{blank}} + q_p^{\text{sample}} - q_p^{\text{blank}} \\ &= q_p^{\text{sample}}\end{aligned}$$

if no physical and change changes occurs:

$$q_p = C_p \Delta T$$

C_p : the heat capacity of the substance at constant pressure

29
PS

6200 Isothermal Calorimeter (Parr)



Mettler Toledo DSC822e



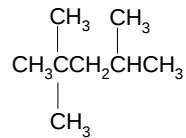
- ใช้เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ ตรวจสอบคุณภาพในห้องแล็บวิจัยและในโรงงานอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น โพรตีน พลาสติก พอลิเมอร์ วัสดุ รวมทั้งผลิตภัณฑ์ทางด้านอาหาร

30
PS

Chemistry of gasoline

the antiknock properties of the fuel

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Heptane : 0 octane



Iso-octane : 100 octane

Octane number in gasoline: the percentage by volume of isooctane in a reference fuel: 92% iso-octane + 8% heptane : octane rate of gasoline = 92
prelame reaction

สารเพิ่มค่าออกเทน (Octane enhancers, octane additives)

- Tetraethyl lead (TEL): toxic
- Methyl-t-butyl ether (MTBE) : contamination in the drinking water
- Alcohol

Gasohol 95 = octane# of gasoline 91 + ethanol



ค่าเอนทัลปีที่ใช้ในเครื่องเชื้อเพลิงและพลังงาน

specific enthalpy และ enthalpy density

Table 1.6 Thermochemical properties of some fuels

Fuel	Combustion equation	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	Specific enthalpy/ (kJ g^{-1})	Enthalpy density*/ (kJ L^{-1})
Hydrogen	$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
Methane	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
iso-Octane [†]	$2 \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 16 \text{CO}_2(\text{g}) + 18 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5461	48	3.3×10^4
Methanol	$2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	1.8×10^4

*At atmospheric pressures and room temperature.

[†]2,2,4-Trimethylpentane.

$$\text{specific enthalpy} = \Delta H_{\text{rxn}} / M ;$$

M = the molar mass

$$\text{enthalpy density} = \Delta H_{\text{rxn}} / V_m ;$$

V_m = the molar volume



3.4.1 การหา ΔH จาก C_p ด้วยเครื่อง DSC

กำลังไฟที่จ่ายจากเครื่อง DSC จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของความร้อน ซึ่งสามารถแสดงในรูป C_p ของสารตัวอย่าง โดยอาศัยสมการ

$$\Delta H = q_p^{\text{sample}} = C_p^{\text{sample}} \Delta T$$

$$C_p^{\text{sample}} = q_p^{\text{sample}} / \Delta T$$

จาก $T = T_i + \alpha t$ ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิในแต่ละขั้นจะได้

$$\Delta T = \alpha t$$

ดังนั้น $C_p^{\text{sample}} = q_p^{\text{sample}} / \alpha t$

q_p^{sample} / t คือความร้อนต่อหน่วยเวลา (heat flow) ซึ่งเท่ากับกำลังไฟที่จ่ายจากเครื่อง DSC เมื่อทำการสแกนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ แล้วเขียนกราฟ

ระหว่าง C_p กับ ΔT (กราฟเรียกว่า Thermogram)

ค่า ΔH หาได้จากสมการ $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$

จากสมการการอินทิเกรต นั่นคือ $\Delta H =$ พื้นที่ใต้กราฟ



Example : DSC Thermogram

