

บทที่ ๕
รวมกฏอุตสาหกรรมชั้นที่ ๑ และข้อที่ ๒

5.1 รวมกฎข้อที่ 1 และข้อที่ 2 (combined first and second laws)

$$\text{กฎข้อที่หนึ่ง } du = dq - dw$$

กฎข้อที่สองที่ได้จากการพัฒนา

$$\vec{dq} = Tds$$

รวมทั้ง 2 ก្នុងផ្ទាល់ខ្លួន ត្រូវបាន

$$d\mathbf{u} = T d\mathbf{s} - \mathbf{\bar{d}w}$$

$$\text{หรือ } du = Tds - pdv$$

5.1

สมการ (5.1) เป็นสมการเบื้องต้นของอุณหพลศาสตร์ (fundamental equation of thermodynamics)

5.2 ความสัมพันธ์ทางอณหพลศาสตร์ (thermodynamic relations)

สามารถหาได้จากค่าวัปรของสภาวะ คือ p , v , T ในเทอมที่เป็นอิสระเป็นคู่ ๆ เช่น $T - v$, $T - p$ และ $p - v$ และ ds ในเทอมของคิพเพอร์เรนเซียลของค่าวัปรเหล่านี้กับอนุพันธ์ย่อย (partial derivative) ของ s นอกจานี้ยังมีอนุพันธ์ย่อยในเทอมของ β , K , และ c_p ซึ่งได้แก้ล่าวมาแล้วในบทที่ 2 และ derivative เหล่านี้จะเขียนในแบบมาตรฐาน

เราจจะหา ds ในเทอมของดิฟเฟอเรนเชียลของตัวแปรเป็นคู่ ๆ ที่อิสระดังนี้

T และ v เป็นตัวแปรอิสระ

$$\tilde{u} = u(T, y)$$

$$\therefore d\mathbf{u} = \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial V} \right)_T dV \quad .5.2$$

$$\therefore du = Tds - pdv$$

$$\therefore Tds = du + pdv$$

$$ds = \frac{1}{T} (du + pdv) \quad \dots\dots 5.3$$

แผนค่าสมการ (5.2) ลงในสมการ (5.3) แล้วจัดรูปใหม่ จะได้

$$\frac{ds}{T} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad \dots \dots 5.4$$

$\nabla s = s(T, v)$

$$\therefore ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad \dots \dots \dots 5.5$$

เนื่องจาก dT และ dv เป็นอิสระ ดังนั้นสมมูลิกต์ของ dT และ dv ในสมการ (5.4) และ (5.5) จะเท่ากัน จะได้

จากสมการ (5.6) และ (5.7) ใช้อนุพันธ์ที่สอง (second derivative) จะได้

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = \left[\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right]_v = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right] - \frac{1}{T^2} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right]$$

5.9

สมการ (5.8) 6-U (5.9) เท่ากัน จะได้

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right] - \frac{1}{T^2} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right]$$

ଆମେ T ମୁଦ୍ରଣପତ୍ର ଜାଗିର୍

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right] - \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right]$$

$$\therefore \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \dots \dots \dots 5.10$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

ในรูปของมาตรฐาน สำหรับก้าวอุดมคติและก้าวความแครัวล์ช

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{T\beta}{K} - p$$

จากบทที่ 2 สำหรับกระบวนการที่มีความกดดันคงที่

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

แผนค่าด้วยสมการ (5.10)

$$\therefore c_p - c_v = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{แต่ } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{K}$$

$$\text{และ } \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \beta v$$

$$\therefore c_p - c_v = T \cdot \frac{\beta}{\kappa} \cdot \beta v = \frac{T \beta^2 v}{\kappa}$$

$$\text{หรือ } \frac{c_p}{T} - \frac{c_v}{T} = \frac{\beta^2 v}{K}$$

ดังนั้น จึงสามารถคำนวณหาค่าผลต่างของ c_p และ c_v สำหรับสารใด ๆ ที่ทราบค่า β และ K แม้ว่าจะไม่ทราบสมการสภาวะก็ตาม c_v ก็สามารถหาได้ในรูปมาตรฐานเช่นกัน (คือในเทอมของ β, K, c_p, T และ v) ค่าของ T, v และ K เป็นบวกเสมอ ขณะที่ β อาจมีค่าบวก (+) หรือลบ (-) หรือศูนย์ (0) (สำหรับน้ำ $\beta = 0$ ที่อุณหภูมิ 4°C และ β จะมีค่า - อよูระหว่างอุณหภูมิ $0 - 4^{\circ}\text{C}$) ดังนั้น β^2 จึงมีค่าบวกหรือเป็นศูนย์เสมอ จะเห็นว่า c_p ต้องมากกว่า c_v เสมอ

จากสมการ (5.6) และ (5.7) แทนค่าสิ่งที่ทราบแล้ว จะได้ว่า

$$\text{จากสมการ (5.6)} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{จะได้ } \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} c_V \quad \dots\dots 5.11$$

$$\text{หรือ} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{c_p}{T} - \frac{\beta^2 V}{K}$$

$$\text{และสมการ (5.7) } \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \\ = \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$\therefore \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \beta$$

แทนค่าสมการ (5.11) และ (5.12) ลงในสมการ (5.5) จะได้

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\beta}{K} dv \quad \dots \dots \dots 51$$

$$\therefore Tds = c_v dT + \frac{\beta T}{f_L} dv \quad \dots 5.14$$

เมื่อทราบว่า c_v เป็นพังก์ชันของ T และ β, K เป็นพังก์ชันของ v แล้ว การอินทิเกรตสมการ (5.13) จะทำการเปลี่ยนแปลงເอนໂගรีของสารได้ "ได้ในเทอมของ T และ v ส่วนสมการ (5.14) สามารถคำนวณหาความร้อน $sq (= Tds)$ ที่ดูดเข้าไปในสารที่มีเนื้อเดียวกันในกระบวนการผันกลับ

สำหรับตัวแปรอิสระอีก 2 คู่ คือ T และ p กับ p และ v ก็หาแบบเดียวกันกับ T และ v จะได้ผลดังนี้ คือ

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = p K_v - T \beta_v$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = -\beta v$$

$$\text{แล้ว } \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p = \frac{c_p}{\beta v T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{K_C V}{\beta T}$$

แทนค่าผลเหล่านี้เพื่อจะหาสมการ Tds เราจะได้อีก 2 สมการ ซึ่งเมื่อร่วมกับสมการ (5.14) แล้วจะได้ 3 สมการด้วยกัน คือ

$$\left. \begin{aligned} Tds &= c_v dT + \frac{\beta T}{K} dv \\ Tds &= c_p dT - \beta v T dp \\ Tds &= \frac{K c_v}{\beta} dp + \frac{c_p}{\beta v} dv \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 5.15$$

สมการทั้ง 3 เรียกว่า สมการ Tds ซึ่งสามารถคำนวณหาความร้อน (Tds) ที่สารได้ฯ ที่มีเนื้อเดียวกันดูดเข้าไปในกระบวนการผันกลับ เมื่อหารด้วย T ตลอด จะได้ ds ในรูปของดิฟเฟอเรนเชียลของตัวแปรแต่ละค่า

5.3 เอนโทรปีของกําazi อุดมคติ (entropy of an ideal gas)

จากสมการ Tds ทั้ง 3 สมการ เมื่อหารด้วย T จะได้ ds และเมื่อเป็นก้าซอุดมคติชี่งมี c_p และ c_v เป็นพังก์ชันของอุณหภูมิเท่านั้น เราได้ $\beta = \frac{1}{T}$ และ $K = \frac{1}{p}$ ดังนั้น สมการ Tds ทั้ง 3 จะมีรูปแบบดังต่อไปนี้

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + \beta \frac{dv}{v}$$

ถ้าเราเลือกสภาพอ้างอิงที่มีอุณหภูมิ T_0 ความกดดัน p_0 และปริมาตรจำเพาะ v_0 แล้วจะได้ เอนโนโกรปี s_0 และอินทิเกรตสมการ ds ทั้ง 3 จะได้สมการของเอนโนโกรปีจำเพาะ s ของ กําชอุณหคดิ ดังนี้

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

$$s = s_0 + \int_{p_0}^p c_v \frac{dp}{p} + \int_{v_0}^v c_p \frac{dv}{v}$$

ถ้าพิจารณา c_p และ c_v มีค่าคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิระหว่าง T_0 ถึง T จะได้สมการของ เอนโนโกรปีจำเพาะของกําชอุณหคดิ ดังต่อไปนี้

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{p}{p_0} + c_p \ln \frac{v}{v_0}$$

5.4 พังก์ชัน亥มไฮล์ทซ์และพังก์ชันกิบส์ (Helmholtz function and Gibbs function)

เราได้เคยกล่าวถึงเอนกากลเป็นมาแล้ว ยังมีพังก์ชันที่คล้ายกับเอนกากลนิ่อิก 2 พังก์ชัน คือ พังก์ชัน亥มไฮล์ทซ์และพังก์ชันกิบส์

เอนกากลเป็น

$$H = U + pV$$

พังก์ชัน亥มไฮล์ทซ์ อาจเรียกว่า Helmholtz potential หรือ Helmholtz free energy

$$F = U - TS$$

ฟังก์ชันกิบส์ อาจเรียกว่า Gibbs potential หรือ Gibbs free energy

$$\begin{aligned} G &= u - TS + pV \\ &= F + pV \\ &= H - TS \end{aligned}$$

H, F และ G รวมเรียกว่า Thermodynamic potentials
สำหรับกระบวนการผันกลับน้อย ๆ จะได้

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \end{aligned}$$

จาก $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$\text{และ } TdS = dU + pdV$$

$$\text{ดังนั้น } dF = - SdT - pdV$$

(1) สำหรับกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จะได้

$$\begin{aligned} dF &= - pdV \\ \text{หรือ } F_1 - F_2 &= \int_1^2 pdV \end{aligned}$$

นั่นคือการเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชัน亥姆霍ลซ์ระหว่างกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จะเท่ากับงานที่ทำให้กับระบบ

(2) สำหรับกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่และปริมาตรคงที่ จะได้

$$dF = 0$$

$$\text{และ } F = \text{const}$$

คุณสมบัติเหล่านี้เป็นที่นำเสนอในวิชาเคมี และเป็นประโยชน์ในการพิจารณาปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิคงที่และปริมาตรคงที่

จาก $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

จาก $dH = TdS + Vdp$

$$\therefore dG = - SdT + Vdp$$

ในการนี้ของกระบวนการที่มีอัณหกุมิค์ที่และความกดดันคงที่ จะได้

$$dG = 0$$

means $G = \text{const}$

ผลที่ได้เป็นสิ่งสำคัญเฉพาะในกระบวนการที่มีการเปลี่ยนสถานะ การระเหิด การหลอมเหลว และการกลایเป็นไอ จะเกิดขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิก็ และความกดดันคงที่ ในกระบวนการดังกล่าวจะได้พังก์ชันกินส์ของระบบคงที่ ถ้าเราให้ g' , g'' และ g''' เป็น สัญลักษณ์ของพังก์ชันกินส์ไม้ Larvix ของของแข็งอิ่มตัว ของของเหลวอิ่มตัวและของไออิ่มตัว ตามลำดับ

เราจะได้สมการของเส้นการหลอมเหลวคือ $g' = g''$

สมการของเส้นการกลายเป็นไป คือ $g'' = g'''$

สมการของเส้นการระเหิด คือ $g' = g'''$

ที่จุดทริปเปลี่ยนของสมการที่เกิดขึ้นในเวลาเดียวกัน จะได้ $g' = g'' = g'''$

ค่า g ทั้งสามเป็นพังก์ชันของ T และ p เท่านั้น ดังนั้นสองสมการดังกล่าวไว้ใน การหา T และ p ของจุดทวีปเปิลอย่างแน่นอน

พังก์รันกิบส์เป็นสิ่งสำคัญสุดในวิชาเคมี เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีจะมีได้ต้องเกิดที่ อณหภูมิและความกดดันคงที่ และสิ่งนี้ก็มีประโยชน์ในการวิศวกรรมด้วย

เรามีงานอยู่ในรูป pdv จะพิจารณาว่า ยังมีงานอื่นอีกหรือไม่ จำกันยามาของ F และ G

$$\begin{aligned} \text{∴ } F &= U - TS \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ \therefore TdS - dU &= -dF - SdT \\ \text{∴ } G &= U - TS + PV = H - TS \\ dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ \therefore TdS - dU &= -dG - SdT + pdV + Vdp \end{aligned}$$

สมการเบื้องต้นของอัณหพลศึกษาศาสตร์ คือ

$$\begin{aligned} dU &= TdS - dW & \dots & 5.1 \\ \therefore dW &= TdS - dU & \dots & 5.1 \\ \text{এবং } dW &= -dF - SdT & \dots & 5.1 \\ \text{এবং } dW &= -dG - SdT + pdV + Vdp & \dots & 5.1 \end{aligned}$$

เราต้องการทราบว่า y- regain มากเท่าใดที่เกิดขึ้นในกระบวนการ นอกจากร่างกาย ในรูปของ pdV ตัวอย่างเช่น เมื่อให้ประจุกับ voltaic cell จะมี regain ทางไฟฟ้าเกิดขึ้น และ มีก้าซ์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาและได้รับในรูปของ pdV ถ้าเราให้ SA เป็นงานรูปอื่นที่ไม่ใช่ pdV จะได้ว่า

$$\therefore dA = dw - pdV$$

จากสมการ (5.18) และ (5.19) จะเห็นว่า σA ได้คั่งนี้

ถ้าอุณหภูมิคงที่ สมการ (5.17) จะได้ดังนี้

$$dW_T = - dF_T$$

นั่นคือ กระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่ จะได้รับอนุมัติ

ถ้าหัวอ่อนหกนิและความก่อคั่นคงที่ สมการ (5.20) จะได้งานดังนี้

$$dA_{T,P} = - dG_{T,p}$$

นั่นคือ กระบวนการเมื่อตอนที่ภูมิคุกคามที่และความกดดันคงที่ จะได้รับการคือ

สำหรับกระบวนการผันกลับเมื่ออุณหภูมิคงที่ เรายังต้องคำนึงถึงผลกระทบต่อการลดลงของพังก์ชันเอมไอล์ซของระบบ ดังสมการ (5.21) และงานในกระบวนการผันกลับ เมื่ออุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่ (ยกเว้นงาน pdt) จะทำให้เกิดการลดลงของพังก์ชันกิบล์ของระบบ ดังสมการ (5.22)

ก้าวขุ่นคดีจะเปลี่ยนแปลงโดยที่มีอุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่พร้อม ๆ กันไม่ได้ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นไอ ทำได้โดยมีความกดดันคงที่และมีอุณหภูมิคงที่ด้วย

เราให้ $g'' =$ พังก์ชันกินส์จำเพาะของอนุรักษ์

$g''' = \text{ฟังก์ชันกินส์จำเพาะของไก่}$

เมื่อสมดุลที่อุณหภูมิ T และความกว้างดัน n จะได้ว่า

$$\begin{aligned} g''' - g'' &= (u''' - Ts''' + Pv'') - (u'' - Ts'' + Pv'') \\ &= -(u''' - u'') + T(s''' - s'') - p(v''' - v'') \\ &= 0 \end{aligned}$$

$T(s''' - s'')$ คือความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ I_{23} และ $p(v''' - v'')$ คืองานต่อไปในการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ ดังนั้นตามกฎข้อที่หนึ่ง ข้ามือของสมการจะเท่ากับศูนย์ นั่นคือ

$$\begin{aligned} g'' - g''' &= 0 \\ \therefore g'' &= g''' \end{aligned}$$

ฟังก์ชันกิบส์จำเพาะของห้องสองสถานะของสารที่สมดุลจะมีค่าเท่ากัน นั่นคือ ฟังก์ชันกิบส์จำเพาะของสถานะที่เป็นของเหลวมีค่าเท่ากับที่เป็นสถานะไอ และสามารถหาได้กับการเปลี่ยนสถานะแบบอื่นได้ แม้กระทั่งการสมดุลของห้อง 3 สถานะที่จุดทวิปเปิล

ในการเปลี่ยนสถานะแบบผันกลับที่อุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่นั้น ไม่มี การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันกิบส์ของระบบ งานอื่นๆ (ยกเว้น pdV) เท่ากับศูนย์ นั่นคือ $A_{T, p} = -\Delta G_{T, p} = (G_1 - G_2)_{T, p} = 0$ จะนั้นจึงมีงานได้เพียงอย่างเดียวเท่านั้น คือ pdV

5.5 สมการของแมกซ์เวล (Maxwell equations)

พิจารณาฟังก์ชันด่อไปนี้

$$\text{เงนทางลปจำเพาะ} \quad h = u + pv$$

$$\text{ฟังก์ชันเอมไฮล์ฟจำเพาะ} \quad f = u - Ts$$

$$\begin{aligned} \text{ฟังก์ชันกิบส์จำเพาะ} \quad g &= u - Ts + pv \\ &= h - Ts \end{aligned}$$

เรา differentiate ฟังก์ชันดังกล่าวแล้วจัดรูป จะได้ดังนี้

$$dh = du + pdv + vdp$$

$$df = du - Tds - sdT$$

$$dg = dh - Tds - sdT$$

$$\text{จากสมการเบื้องต้น} \quad du = Tds - pdv$$

ตามกฎข้อที่หนึ่งเรายังใช้กฎการทรงพลังงานสำหรับสารบริสุทธิ์ ซึ่งงานที่ได้จากการอัดจะเขียนในรูปของดิฟเฟอเรนเชียล คือ

$$dq = du + pdv$$

ถ้าเราสมมติว่าระบบอยู่ในสมดุลระหว่างการเปลี่ยนคิดเพื่อเรียบง่าย ดังนั้นระบบจะเป็นกระบวนการผันกลับ การถ่ายเทความร้อน หากรากที่เป็นในรูปของเอนโทรปี จะได้

$$dq_{rev} = Tds = du + pdv$$

เราจัดรูปของ differential เสียงใหม่ จะได้

$$dh = Tds + vdp$$

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp \quad \dots\dots\dots 5.23$$

$$du = Tds - pdv$$

เราให้ $h = h(s, p)$

$$\therefore dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s dp \quad \dots\dots\dots 5.24$$

เทียบกับสมการ dh ใน (5.23) จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T \text{ และ } \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = v \quad \dots\dots\dots 5.25$$

จากสมการ (5.25)

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{ah}{as} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \text{ และ } \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \quad \frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$$

$$\text{แล้ว } \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s} = \frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \quad \dots\dots\dots 5.26$$

ในการอนองเดียว กัน เราหาอนุพันธ์ y ของ f , g และ u ได้ดังนี้

$$\left. \begin{aligned} f = f(T, v) \therefore df &= \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv \\ g = g(T, p) \therefore dg &= \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T dp \\ u = u(s, v) \therefore du &= \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots 5.24$$

และเมื่อเทียบกับอนุพันธ์ที่สองแล้ว จะได้ผลดังต่อไปนี้ (สมการ 5.25 และ 5.26)

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P$$

$$\mathbf{v} = \left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{p}} \right)_s$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$- \mathbf{s} = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_N$$

$$-p = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_T$$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_P$$

$$\mathbf{T} = \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial s} \right)$$

$$-p = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)$$

ความเมื่องสมการทั้ง 4 เรียกว่า สมการของแมกซ์เวล หรือความสัมพันธ์ของแมกซ์เวล
(Maxwell's relations)

5.6 สมการเคลาช์อุส–คลาเปร옹 (Clausius-Clapeyron equation)

สมการนี้มีประโยชน์อย่างยิ่งในการอธิบายให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างความกดดันต่าง ๆ กับอุณหภูมิของระบบหนึ่งที่อยู่ภายใต้ 2 สภาวะที่สมดุลกัน เช่น กรณีของสารที่เป็นน้ำ อยู่ในสถานะที่เป็นของเหลวและไอ ณ ความกดดัน p และอุณหภูมิ T เราอาจพิจารณาได้ว่า จะเดือดของน้ำเมื่อความกดดันเปลี่ยนไป (dp) จะมีอุณหภูมิเท่าไร

พิจารณาของเหลวและไอซ์berg ในสมดุล มีความกดดัน p และอุณหภูมิ T จะมี พังก์ชันกิบส์จำเพาะเป็น g'' และ g''' ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น $T + dT$ ความ ดันไอเปลี่ยนไปเป็น $p + dp$ จะได้พังก์ชันกิบส์จำเพาะเป็น $g'' + dg''$ และ $g''' + dg'''$ ตามลำดับด้วย

เราทราบแล้วว่าเมื่อสาร 2 สถานะอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล พังก์ชันกิบส์จำเพาะของทั้ง 2 สถานะจะมีค่าเท่ากัน นั่นคือ

$$\begin{aligned} \text{ที่จุดเดิม จะได้ } g'' &= g''' \\ \text{ที่จุดใหม่ จะได้ } g'' + dg'' &= g''' + dg''' \\ \therefore dg'' &= dg''' \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 5.27$$

$$\text{จากสมการ (5.18) } dw = -dg - sdT + pdv + vdp \\ \text{และ } dw = pdv \\ \therefore dg = -sdT + vdp$$

แทนค่า dg ลงในสมการ (5.27) จะได้

$$-\dot{s}''dT + \dot{v}''dp = -\dot{s}'''dT + \dot{v}'''dp$$

$$(\dot{v}''' - \dot{v}'')dp = (\dot{s}''' - \dot{s}'')dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(\dot{s}''' - \dot{s}'')}{(\dot{v}''' - \dot{v}'')}$$

$$= \frac{l_{23}}{\bar{T}(\dot{v}''' - \dot{v}'')}$$

ในการเปลี่ยนสถานะ $(s''' - s'') = \frac{1}{T}^{23}$ เมื่อ T คือความร้อนของการเปลี่ยนสถานะให้ $\Delta v = v''' - v''$ เมื่อ v'' คือปริมาตรของสารเมื่อเปลี่ยนสถานะแล้ว

$$\text{ดังนั้น } \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T\Delta v} \quad , \quad \dots\dots\dots 5.28$$

สมการ (5.28) คือ สมการของเคลาชิอส-คลาเปร옹

ในกรณีที่สารเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง (ปริมาตร v') กลายเป็นไอ (ปริมาตร v''') ซึ่งเรียกว่าการระเหิด สมการเคลาชิอุส-คลาเปร옹 จะได้ว่า

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{13}}{T(v''' - v')}$$

หรือในกรณีที่สารเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง (ปริมาตร v') กลายเป็นของเหลว (ปริมาตร v'') ก็จะได้ว่า

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{12}}{T(v'' - v')}$$

สมการของเคลาชิอุส-คลาเปร옹 จะมีค่าเป็นบวกหรือลบ ย่อมาขึ้นอยู่กับเทอมของปริมาตร (Δv)

1. ในกรณีที่ Δv เป็น + เช่น ของเหลวเปลี่ยนสถานะไปเป็นไอ (ก้าช) ปรากฏว่า ปริมาตรเพิ่มขึ้น นั่นคือ v''' มากกว่า v'' ดังนั้น $\frac{dp}{dT}$ จึงมีค่าเป็น + หมายความว่า จุดเดือด (T) ของของเหลวจะแปรโดยตรงกับความกดดัน แสดงว่าความกดดันเพิ่มขึ้น จะทำให้ จุดเดือดของของเหลวสูงขึ้นด้วย

2. ในกรณีที่ Δv มีค่าเป็นลบ (-) เช่น ของแข็ง (น้ำแข็ง) กลายเป็นของเหลว (น้ำ) จะปรากฏว่า v'' น้อยกว่า v' ดังนั้น $\frac{dp}{dT}$ จึงมีค่า - แสดงให้ทราบว่า จุดหลอมเหลว (T) ของน้ำแข็ง จะแปรผันกับความกดดัน เช่น ถ้าเพิ่มความกดดัน จุดหลอมเหลวจะมีอุณหภูมิต่ำลง

สรุป

สมการเมื่องต้นของอุณหพลศาสตร์เกิดจากการรวมกันข้อที่ 1 และข้อที่ 2 จะได้ $du = Tds - \delta w$ และทางสมการ Tds ได้ 3 สมการ จากความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งหาจากค่าวิเคราะห์ของสภาวะ p, v, T ที่เป็นอิสระเป็นคู่ ๆ และความสัมพันธ์ของ β, K, c_p และ c_v และยังสามารถหาอ่อนโน้มีรูปของก้าวอุดมคติจากการ Tds ทั้ง 3 สมการด้วย พังก์ชันเอมไฮล์ฟและพังก์ชันกินส์ เนียนได้ว่า $F = U - TS$ และ $G = U - TS + pV$ H, G, F เรียกว่า Thermodynamic potentials เราสามารถหาในรูปของพังก์ชันกินส์และพังก์ชันเอมไฮล์ฟ เมื่ออุณหภูมิคงที่ งานมีค่าเท่ากับการลดลงของพังก์ชันเอมไฮล์ฟ และเมื่ออุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่ งานจะมีค่าเท่ากับการลดลงของพังก์ชันกินส์ และในการเปลี่ยนสถานะแบบผันกลับที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ พังก์ชันกินส์จำเพาะทั้งสองสถานะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นงานจึงมีได้เพียงอย่างเดียว คือ $p\Delta V$ สมการของแมกซ์เวลล์ได้จากพังก์ชันของ h, f, g และสมการเมื่องต้นและกันข้อที่ 1 และสมการของเคลาช์อุส-คลาเปร่อง เนียนได้ว่า $\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T\Delta v}$

แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. จงคำนวณหาค่า $(\partial p/\partial T)_T$ สำหรับ (ก) กําชอุดมคติ (ข) กําชาจริง

ซึ่งมีสมการของสภาวะเป็น

$$pV = RT + Bp$$

เมื่อ B เป็นพังก์ชันของอุณหภูมิเท่านั้น

2. c_p ของกําชอุดมคติ ของกําชหวานเด瓦ลส์ ขึ้นกับ p หรือไม่
3. สมมติว่า c_p ของกําชอุดมคติ เที่ยวนี้เป็นสมการได้ดังนี้

$$c_p = a + bT,$$

เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่ (ก) จงหาสมการของ c_v (ข) ใช้ค่า c_v และ c_p ที่ได้ไปหาสมการของเอนโทรปีของกําชอุดมคติทั้ง 3 สมการแล้ว แสดงว่า ผลที่ได้ทั้งสามเท่ากัน

4. กําชอุดมคติอะตอมเดียว (monatomic ideal gas) มีค่า $c_v = \frac{3}{2}R$ ถูกอัดอย่างอุณหภูมิคงที่ ที่อุณหภูมิ 300K จากความกดดัน 1 atm ไปถึง 10 atm จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของกําช
5. ระบบประกอบด้วยกําชอุดมคติก โมล ขยายตัวอย่างอิสระ (free expansion) จากปริมาตร V_1 ไปเป็น $2V_1$ (ก) เอนโทรปีของกําชเปลี่ยนไปเท่าใด (ข) เอนโทรปีของจักรวาลเปลี่ยนไปเท่าใด (ค) ถ้าการขยายตัวที่มีอุณหภูมิคงที่ จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของกําช และของจักรวาล
6. ความกดดันบนก้อนทองแดงเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิคงที่ ที่อุณหภูมิ 0°C จาก 1 atm ไปเป็น 1000 atm ให้ค่า B , K และความหนาแน่นคงที่ มีค่าเท่ากับ 5×10^{-5} ต่องค่า; $8 \times 10^{-12} (\text{n/m}^2)^{-1}$ และ $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ตามลำดับ จงคำนวณสิ่งต่อไปนี้
ก) งานที่กระทำต่อทองแดง ต่อ 1 กิโลกรัม
ข) ความร้อนที่ไอลเข้าหรือออกจากระบบ
ค) จงอธิบายว่าเหตุใดความร้อนในข้อ (ข) จึงมากกว่างาน
ง) จงหาอุณหภูมิสุดท้าย ถ้าการเปลี่ยนแปลงที่มีความร้อนคงที่
7. กำหนดให้ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะในการกลایเป็นไอของน้ำมีค่าเท่ากับ $2257 \times 10^3 \text{ erg/g}$ และปริมาตรต่อกรัม ในสภาวะของน้ำและไอน้ำ ที่ $T = 373.15\text{K}$, $p = 1 \text{ atm}$ มีค่าเท่ากับ $1.043 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ $1673 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ จงหาว่าน้ำจะเดือดที่อุณหภูมิเท่าใด บน ยอดเขาเอฟเวอเรสท์ (ความกดดัน $3.6 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$)

เฉดดายคำต่อไป

1. (ก) $0 \text{ (ว)} = T(dB/dT)$
 2. ของก๊าซอุ่มคงตัวไม่ขึ้นกับ p : ของก๊าซหวานเดอ瓦ลส์ ขึ้นกับ p
 3. (ก) $a + bT = R$
 4. $= 1.92 \times 10^5 \text{ J/deg}$
 5. ก) $nR\ln 2$ ข) $nR_1\ln 2$ ค) $nR\ln 2$ และ 0
 6. ก) $= 4.5 \text{ J/kg}$; ข) $q = -153 \text{ J/kg}$; ค) $A_U = -148 \text{ J/kg}$; จ) 0.41°K
 7. ประมาณ 82°C
-