

บทที่ 5  
รวมกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 และข้อที่ 2

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

กฎข้อที่หนึ่ง  $du = \delta q - \delta w$

กฎข้อที่สองที่ได้จากกระบวนการผันกลับ

$$\delta q = Tds$$

รวมทั้ง 2 กฎเข้าด้วยกัน จะได้

$$du = Tds - \delta w \quad \dots\dots\dots 5.1$$

หรือ  $du = Tds - pdv$

สมการ (5.1) เป็นสมการเบื้องต้นของอุณหพลศาสตร์ (fundamental equation of thermodynamics)

5.2 ความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic relations)

สามารถหาได้จากตัวแปรของสภาวะ คือ  $p, v, T$  ในเทอมที่เป็นอิสระเป็นคู่ ๆ เช่น  $T-v, T-p$  และ  $p-v$  และ  $ds$  ในเทอมของดิฟเฟอเรนเชียลของตัวแปรเหล่านั้นกับอนุพันธ์ย่อย (partial derivative) ของ  $s$  นอกจากนี้ยังมีอนุพันธ์ย่อยในเทอมของ  $\beta, K_v$  และ  $c_p$  ซึ่งได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 2 และ derivative เหล่านี้จะเขียนในแบบมาตรฐาน

เราจะหา  $ds$  ในเทอมของดิฟเฟอเรนเชียลของตัวแปรเป็นคู่ ๆ ที่อิสระดังนี้

$T$  และ  $v$  เป็นตัวแปรอิสระ

ให้  $u = u(T, v)$

$$\therefore du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad \dots\dots\dots .5.2$$

$$\therefore du = Tds - pdv$$

$$\therefore Tds = du + pdv$$

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

แทนค่าสมการ (5.2) ลงในสมการ (5.3) แล้วจัดรูปใหม่ จะได้

$$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad \dots\dots 5.4$$

ให้  $s = s(T, v)$

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

เนื่องจาก  $dT$  และ  $dv$  เป็นอิสระ ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของ  $dT$  และ  $dv$  ในสมการ (5.4) และ (5.5) จึงเท่ากัน จะได้

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots 5.6$$

และ  $\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \quad \dots\dots 5.7$

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

$$\left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[ \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right]_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \quad \dots\dots 5.8$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = \left[ \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right]_v = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right] - \frac{1}{T^2} \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \quad \dots\dots 5.9$$

สมการ (5.8) 6-U (5.9) เท่ากัน จะได้

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

เอา T คูณตลอด จะได้

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

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

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

ในรูปของมาตรฐาน สำหรับก๊าซอุดมคติและก๊าซวานเดอวาลส์

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

จากบทที่ 2 สำหรับกระบวนการที่มีความกดดันคงที่

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

แทนค่าด้วยสมการ (5.10)

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

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

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

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

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

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

จากสมการ (5.6) และ (5.7) แทนค่าสิ่งที่หามาแล้ว จะได้ว่า

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

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

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

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

$$\therefore \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{\beta}{K} \quad \dots\dots\dots 5.12$$

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

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\beta}{K} dv \quad \dots\dots\dots 5.13$$

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

เมื่อทราบว่า  $c_v$  เป็นฟังก์ชันของ  $T$  และ  $\beta, K$  เป็นฟังก์ชันของ  $v$  แล้ว การอินทิเกรตสมการ (5.13) จะหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสารใดๆได้ในเทอมของ  $T$  และ  $v$  ส่วนสมการ (5.14) สามารถคำนวณหาความร้อน  $\delta q (= Tds)$  ที่ดูดเข้าไปในสารที่มีเนื้อเดียวกันในกระบวนการผันกลับ

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T &= pKv - T\beta v \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p &= \frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T &= -\beta v \\ \text{และ} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p &= \frac{c_p}{\beta v T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v &= \frac{Kc_v}{\beta T} \end{aligned}$$

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

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

สมการทั้ง 3 เรียกว่า สมการ  $Tds$  ซึ่งสามารถคำนวณหาความร้อน ( $Tds$ ) ที่สารใดๆ ที่มีเนื้อเดียวกันดูดเข้าไปในกระบวนการผันกลับ เมื่อหารด้วย  $T$  ตลอด จะได้  $ds$  ในรูปของดิฟเฟอเรนเชียลของตัวแปรแต่ละคู่

### 5.3 เอนโทรปีของก๊าซอุดมคติ (entropy of an ideal gas)

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

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

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

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

ถ้าเราเลือกสภาวะอ้างอิงที่มีอุณหภูมิ  $T_0$  ความกดดัน  $p_0$  และปริมาตรจำเพาะ  $v_0$  แล้วจะได้ เอนโทรปี  $s_0$  แล้วอินทิเกรตสมการ  $ds$  ทั้ง 3 จะได้สมการของเอนโทรปีจำเพาะ  $s$  ของ ก๊าซอุดมคติ ดังนี้

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

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

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

ถ้าพิจารณาว่า  $c_p$  และ  $c_v$  มีค่าคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิระหว่าง  $T_0$  ถึง  $T$  จะได้สมการของ เอนโทรปีจำเพาะของก๊าซอุดมคติ 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 ฟังก์ชันเฮมโฮลท์ซและฟังก์ชันกิบส์ (Helmholtz function and Gibbs function)

เราได้เคยกล่าวถึงเอนทาลปีมาแล้ว ยังมีฟังก์ชันที่คล้ายกับเอนทาลปีอีก 2 ฟังก์ชัน คือ ฟังก์ชันเฮมโฮลท์ซและฟังก์ชันกิบส์

เอนทาลปี  $H = U + pV$

ฟังก์ชันเฮมโฮลท์ซ อาจเรียกว่า Helmholtz potential หรือ Helmholtz free energy

$$F = U - TS$$

ฟังก์ชันกิบส์ อาจเรียกว่า Gibbs potential หรือ Gibbs free energy

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

H, F และ G รวมเรียกว่า Thermodynamic potentials  
สำหรับกระบวนการผันกลับน้อย ๆ จะได้

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\text{จาก } F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$\text{และ } TdS = dU + pdV$$

$$\text{ดังนั้น } dF = - SdT - pdV$$

(1) สำหรับกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จะได้

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

นั่นคือการเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันแฮมิลตันระหว่างกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จะเท่ากับงานที่ให้กับระบบ

(2) สำหรับกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่และปริมาตรคงที่ จะได้

$$dF = 0$$

$$\text{และ } F = \text{const}$$

คุณสมบัติเหล่านี้เป็นที่น่าสนใจในวิชาเคมี และเป็นประโยชน์ในการพิจารณาปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิคงที่และปริมาตรคงที่

$$\text{จาก } G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{จาก } dH = TdS + Vdp$$

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

ในกรณีของกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่ จะได้

$$dG = 0$$

$$\text{และ } G = \text{const}$$

ผลที่ได้เป็นสิ่งสำคัญเฉพาะในกระบวนการที่มีการเปลี่ยนสถานะ การระเหิด การหลอมเหลว และการกลายเป็นไอ จะเกิดขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิคงที่ และความกดดันคงที่ ในกระบวนการดังกล่าวนี้จะได้ฟังก์ชันกิบส์ของระบบคงที่ ถ้าเราให้  $g'$ ,  $g''$  และ  $g'''$  เป็นสัญลักษณ์ของฟังก์ชันกิบส์โมลาร์ของของแข็งอิมิตัว ของของเหลวอิมิตัว และของไออิมิตัว ตามลำดับ

$$\text{เราจะได้สมการของเส้นการหลอมเหลว คือ } g' = g''$$

$$\text{สมการของเส้นการกลายเป็นไอ คือ } g'' = g'''$$

$$\text{สมการของเส้นการระเหิด คือ } g' = g'''$$

$$\text{ที่จุดทริปเปิลของสองสมการที่เกิดขึ้นในเวลาเดียวกัน จะได้ } g' = g'' = g'''$$

ค่า  $g$  ทั้งสามเป็นฟังก์ชันของ  $T$  และ  $p$  เท่านั้น ดังนั้นสองสมการดังกล่าวใช้ในการหา  $T$  และ  $p$  ของจุดทริปเปิลอย่างแน่นอน

ฟังก์ชันกิบส์เป็นสิ่งสำคัญที่สุดในวิชาเคมี เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีจะมีได้ต้องเกิดที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ และสิ่งนี้ก็มิมีประโยชน์ในทางวิศวกรรมด้วย

เรามีงานอยู่ในรูป  $pdV$  จะพิจารณาว่ายังมีงานอื่นอีกหรือไม่จากนิยามของ  $F$  และ  $G$

$$\therefore F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$\therefore TdS - dU = -dF - SdT$$

$$\therefore G = U - TS + pV = H - TS$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\therefore TdS - dU = -dG - SdT + pdV + Vdp$$

สมการเบื้องต้นของอุณหพลศาสตร์ คือ

$$dU = TdS - \bar{\alpha}W$$

$$\therefore \bar{\alpha}W = TdS - dU \quad \dots \dots \dots 5.16$$

$$\text{และ } \bar{\alpha}W = -dF - SdT \quad \dots \dots \dots 5.17$$

$$\text{และ } \bar{\alpha}W = -dG - SdT + pdV + Vdp \quad \dots \dots \dots 5.18$$

เราต้องการทราบว่ายังมีงานมากเท่าใดที่เกิดขึ้นในกระบวนการ นอกจากงาน  
 ในรูปของ  $pdV$  ตัวอย่างเช่น เมื่อให้ประจุกับ voltaic cell จะมีงานทางไฟฟ้าเกิดขึ้น และ  
 มีก๊าซเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาและได้งานในรูปของ  $pdV$  ถ้าเราให้  $\delta A$  เป็นงานรูปอื่นที่ไม่ใช่  
 $pdV$  จะได้ว่า

$$\delta W = \delta A + pdV \quad \dots\dots\dots 5.19$$

$$\therefore \delta A = \delta W - pdV$$

จากสมการ (5.18) และ (5.19) จะหา  $\delta A$  ได้ดังนี้

$$\delta A = -dG - SdT + Vdp \quad \dots\dots\dots 5.20$$

ถ้าอุณหภูมิคงที่ สมการ (5.17) จะได้งานดังนี้

$$\delta W_T = -dF_T$$

นั่นคือ กระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่ จะได้งานคือ

$$\therefore W_T = -\Delta F_T = (F_1 - F_2) \quad \dots\dots\dots 5.21$$

ถ้าทั้งอุณหภูมิและความกดดันคงที่ สมการ (5.20) จะได้งานดังนี้

$$\delta A_{T,p} = -dG_{T,p}$$

นั่นคือ กระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่ จะได้งานคือ

$$A_{T,p} = -\Delta G_{T,p} = (G_1 - G_2)_{T,p} \quad \dots\dots\dots 5.22$$

สำหรับกระบวนการผันกลับเมื่ออุณหภูมิคงที่ เราได้งานทั้งหมดจากระบบเท่ากับ  
 การลดลงของฟังก์ชันเฮมโบลท์ซของระบบ ดังสมการ (5.21) และงานในกระบวนการผันกลับ  
 เมื่ออุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่ (ยกเว้นงาน  $pdV$ ) จะเท่ากับการลดลงของฟังก์ชันกิบส์  
 ของระบบ ดังสมการ (5.22)

ก๊าซอุดมคติจะเปลี่ยนแปลงโดยที่มีอุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่พร้อม ๆ กัน  
 ไม่ได้ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นไอ ทำได้โดยมีความกดดัน  
 คงที่และมีอุณหภูมิคงที่ด้วย

เราให้  $g'' =$  ฟังก์ชันกิบส์จำเพาะของของเหลว

$g''' =$  ฟังก์ชันกิบส์จำเพาะของไอ

เมื่อสมดุลที่อุณหภูมิ  $T$  และความกดดัน  $p$  จะได้ว่า

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



คือ  $pdV$

## 5.5 สมการของแมกซ์เวลล์ (Maxwell equations)

พิจารณาฟังก์ชันต่อไปนี้

เอนทาลปีจำเพาะ  $h = u + pv$

ฟังก์ชันเฮมโฮลท์ซจำเพาะ  $f = u - Ts$

ฟังก์ชันกิบส์จำเพาะ  $g = u - Ts + pv$   
 $= h - Ts$

เรา differentiate ฟังก์ชันดังกล่าวแล้วจัดรูป จะได้ดังนี้

$$dh = du + pdv + vdp$$

$$df = du - Tds - sdT$$

$$dg = dh - Tds - sdT$$

จากสมการเบื้องต้น  $du = Tds - pdv$

ตามกฎข้อที่หนึ่งเราใช้กฎการทรงพลังงานสำหรับสารบริสุทธิ์ ซึ่งงานที่ได้จากการอัดจะเขียนในรูปของดิฟเฟอเรนเชียล คือ

$$dq = du + pdv$$













