

## บทที่ 2

### กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ (The first law of Thermodynamics)

#### 2.1 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ (The first law of Thermodynamics)

ในระหว่างปี ค.ศ.1840-1849 J.P.Joule ได้สร้างอุปกรณ์ขึ้นเพื่อทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างงานทางกลศาสตร์กับพลังงานความร้อนทั้งนี้เพราะมีความเชื่อว่าพลังงานสามารถเปลี่ยนจากพลังงานรูปหนึ่งไปเป็นพลังงานอีกรูปหนึ่งได้และอาศัยกฎการทรงพลังงาน (the principle of conservation of energy) และ joule ได้ค้นพบว่า ถ้า  $w$  เป็นงานทางกลศาสตร์ที่กระทำกับระบบทางอุณหพลศาสตร์จะมีปริมาณความร้อน  $Q$  เกิดขึ้น และถ้างานอยู่ในหน่วยของจูล ความร้อนอยู่ในหน่วยคาลอรี จะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า

$$w = 4.186 Q \text{ คาลอรี}$$

หรือ

$$w = 778 Q \text{ ฟุต-ปอนด์}$$

หรืออาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้

$$w = JQ \text{ -----(2.1)}$$

เมื่อ  $w$  คือ งานทางกลศาสตร์ที่ระบบทำได้หรืองานที่กระทำกับระบบ  $J$  คือ สมมูลย์กความร้อนของจูลล์ และ  $Q$  คือ ปริมาณความร้อน

แต่ในทางปฏิบัติเมื่อมีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบแล้ว ความร้อนทั้งหมดนั้นไม่ได้เปลี่ยนไปเป็นงานทั้งหมดเสมอไป ส่วนหนึ่งของความร้อนจะไปเพิ่มพลังงานภายในของระบบให้สูงขึ้น ส่วนที่เหลือของความร้อนจะเปลี่ยนรูปเป็นงานที่ระบบทำได้

ถ้าให้  $dq$  เป็นปริมาณความร้อนน้อยๆ ที่ไหลเข้าสู่ระบบ

$dw$  เป็นปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนไปเป็นงานปริมาณน้อยๆ

$du$  เป็นพลังงานภายในของระบบ (ของโมเลกุลของสารตัวกลาง) ที่เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณน้อยๆ

ทั้งสามปริมาณมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$dQ = du + dw \quad \text{-----(2.2)}$$

สมการ (2.2) นี้เป็นสมการที่แสดงถึงกฎการทรงพลังงานนั่นเอง และอยู่ในรูปของดิฟเฟอเรนเชียล (Differentials) ของปริมาณต่างๆ ดังกล่าว และสมการ (2.2) นี้เรียกว่า กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ก็เป็นไปตามกฎการทรงพลังงาน นอกจากนี้กฎข้อที่หนึ่งยังสามารถเขียนได้หลายแบบ เช่น

$$Q = u_2 - u_1 + w \quad \text{-----(2.3)}$$

หรือ

$$\Delta Q = \Delta u + \Delta w \quad \text{-----(2.4)}$$

เมื่อ Q หรือ  $\Delta Q$  คือปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าหรือออกจากระบบ

$u_2 - u_1$  หรือ  $\Delta u$  คือพลังงานภายในของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

w หรือ  $\Delta w$  คืองานที่ระบบทำได้หรืองานที่กระทำกับระบบ

เมื่อระบบหนึ่งเป็นกระบวนการวัฏจักรแบบผันกลับคือ ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะจากสภาวะเริ่มต้น (ค่า P, V และ T ค่าหนึ่ง) ไปอยู่ที่สภาวะต่างๆ จนในที่สุดกลับมาสู่สภาวะเดิม (โดยเฉพาะอุณหภูมิ T จะเท่าเดิม) จากทฤษฎีจลน์ของสสาร (Kinetic energy of matter) กล่าวว่าพลังงานภายในของสารทุกสถานะจะขึ้นโดยตรงกับอุณหภูมิของสารนั้น นั่นคือพลังงานภายในของสารจะสูงขึ้นถ้าอุณหภูมิของสารสูงขึ้น และในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิของสารลดลงแล้วพลังงานภายในก็จะลดลงด้วย ดังนั้นในการเกิดกระบวนการผันกลับ (ครบรอบ) จะได้ว่า

$$\oint du = 0 \quad \text{-----(2.5)}$$

เครื่องหมาย  $\oint$  แสดงว่าเป็นการอินทิเกรตรอบทางเดินนั้นเองและจากสมการ (2.2) จะได้

$$\oint dQ = \oint du + \oint dw$$

ในการที่เกิดกระบวนการผันกลับครบรอบจะได้ว่า

$$\oint dQ = \oint dw \quad \text{-----(2.6)}$$

เมื่อพิจารณาตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์แล้วจะพบว่าเราไม่สามารถสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานแบบครบรอบซึ่งแต่ละรอบให้ได้มากกว่าปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้าไป เราเรียกเครื่องยนต์ชนิดนี้ว่า เครื่องยนต์เคลื่อนที่แบบไม่มีหยุดชนิดที่หนึ่ง (perpetual motion machine of the first kind)

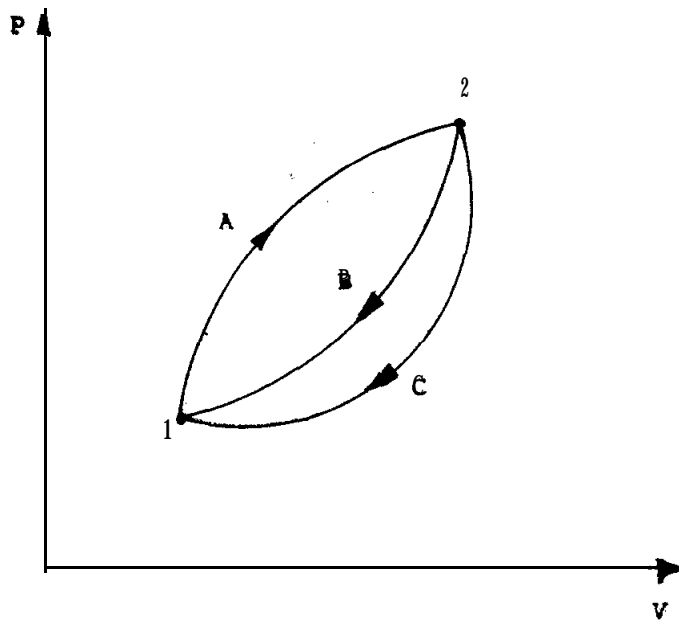
2.2 กฎข้อที่หนึ่งกับการเปลี่ยนแปลงสถานะของระบบปิด (The first law of thermodynamics for a change in state of a closed system)

กฎเกณฑ์ต่างๆทางอุณหพลศาสตร์ที่จะพิจารณาต่อไปนี้จะพิจารณาต่อไปในนอกจากจะใช้กับกระบวนการย้อนกลับได้ (reversible process) แล้ว ยังใช้กับระบบที่เรียกว่าระบบปิดเท่านั้น และการเกิดกระบวนการครบรอบกับระบบปิดอันหนึ่งสามารถเขียนสมการตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ได้ดังนี้

$$\oint dQ = \oint dw$$

แต่ถ้าจะพิจารณากระบวนการครบรอบโดยการพิจารณาด้วยวิธีอื่นๆ ก็สามารถพิจารณาได้ตามรูปที่ 2.1 ดังต่อไปนี้

รูปที่ 2.1



พิจารณากระบวนการครบรอบของระบบปิดที่เปลี่ยนสถานะจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 โดยผ่านทางเดิน A (path A) แล้วกลับจากสถานะ 2 มาถึงสถานะ 1 ตามทางเดิน B (path B) ตามรูปที่ 2.1 จากกฎข้อที่หนึ่งจะได้ว่า

$$\oint dQ = \oint dw$$

ถ้าพิจารณาจนครบรอบ และพิจารณาตามทางเดินต่างๆ จะได้ดังนี้

$$\int_{1A}^{2A} dQ + \int_{2B}^{1B} dQ = \int_{1A}^{2A} dw + \int_{2B}^{1B} dw \quad \text{-----}(2.7)$$

สถานะ 1A, 2A คือสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ตามทางเดิน A (path A)

สถานะ 2B, 1B คือสถานะ 2 กลับมายังสถานะ 1 ตามทางเดิน B (path B)

ลำดับต่อไปถ้าพิจารณากระบวนการครบรอบอีกอันหนึ่งตามรูปที่ 2.1 คือระบบเริ่มเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ตามทางเดิน A แล้วเปลี่ยนสถานะกลับจากสถานะ 2 มาถึงสถานะ 1 ตามทางเดิน c (path c) จะได้ว่า

$$\int_{1A}^{2A} dQ + \int_{2C}^{1C} dQ = \int_{1A}^{2A} dw + \int_{2C}^{1C} dw \quad \text{-----}(2.8)$$

จากสมการ (2.7) ลบด้วยสมการ (2.8) จะได้

$$\int_{2B}^{1B} dQ - \int_{2C}^{1C} dQ = \int_{2B}^{1B} dw - \int_{2C}^{1C} dw$$

หรือ

$$\int_{2B}^{1B} (dQ - dw) = \int_{2c}^{1C} (dQ - dw) \quad \text{----- (2.9)}$$

ในที่นี้ B และ C เป็นทางเดิน (paths) ที่แสดงการเกิดกระบวนการใดๆ ของระบบระหว่างสภาวะ 1 กับสภาวะ 2 ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า ปริมาณ  $(dQ-dw)$  จะมีค่าเท่ากันเสมอไม่ว่าระบบจะเกิดกระบวนการใดๆ ก็ได้ระหว่างสภาวะ 1 กับสภาวะ 2 และจะเห็นว่าปริมาณ  $(dQ - dw)$  นี้จะไม่ขึ้นกับชนิดของกระบวนการและทางเดิน แต่จะขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย

ถ้ากำหนดให้

$$dE = dQ - dw \quad \text{----- (2.10)}$$

จากเหตุผลดังกล่าวจะได้ว่า

$$\int_1^2 dE = \text{คงที่} \quad \text{----- (2.11)}$$

ซึ่งจะเท่ากันทุกทางเดินระหว่างสภาวะ 1 กับสภาวะ 2

จากสมการ (2.11) นี้  $E (E = \int dE)$  เป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง และถือว่า  $dE$  เป็นเอกซัทกดิฟเฟอเรนเชียล (exact differential) ต่างไปจาก  $dw$  และ  $dQ$  ซึ่งเป็นอินเอกซัทกดิฟเฟอเรนเชียล (inexact differential)

จากสมการ (2.10)

$$dE = dQ - dw$$

ดังนั้น

$$dQ = dE + dw \quad \text{----- (2.12)}$$

ถ้าอินทิเกรตสมการ (12) จะได้

$${}_1Q_2 = (E_2 - E_1) + {}_1W_2 \quad \text{-----}(2.13)$$

${}_1Q_2$  และ  ${}_1W_2$  ต้องเขียนให้อยู่ในรูปดังกล่าวจะเขียนเป็น  $Q_2 - Q_1$  และ  $w_2 - w_1$  ไม่ได้ เนื่องจากทั้ง  $Q$  และ  $w$  นั้นขึ้นอยู่กับทางเดิน (paths) หรือชนิดของกระบวนการระหว่างสภาวะ 1 และสมการ 2 ไม่เหมือนกับ  $E$

${}_1Q_2$  คือปริมาณความร้อนที่ระบบกับสิ่งแวดล้อมแลกเปลี่ยนซึ่งกันและกัน

${}_1W_2$  คืองานที่ระบบทำได้หรือสิ่งแวดล้อมกระทำกับระบบ

$E_2$  คือพลังงานทั้งหมด (Total energy) ของระบบเมื่ออยู่ที่สภาวะ 2

$E_1$  คือพลังงานทั้งหมดของระบบเมื่ออยู่ที่สภาวะ 1

พลังงานทั้งหมด  $E$  นี้โดยทั่วไปก็หมายถึงพลังงานจลน์ของโมเลกุลของสารตัวกลาง ซึ่งตามทฤษฎีจลน์ของสารนั้นโมเลกุลของสารทุกสถานะจะเคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลา นอกจากนั้นก็มีพลังงานศักย์อื่นเนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล พลังงานสองส่วนนี้โดยทั่วไปก็รวมเรียกว่า พลังงานภายในของระบบ นอกจากนี้ถ้าระบบไม่ใช่ระบบปิด (closed system) ก็อาจจะมีพลังงานอื่นเนื่องจากมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นด้วย เช่น

$$E = U + \text{พลังงานรูปอื่น ๆ} \quad \text{-----}(2.14)$$

ถ้าระบบเป็นระบบปิด พลังงานรูปอื่น ๆ ก็จะไม่สำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความสำคัญทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics coordinates) ของระบบ แต่การเปลี่ยนแปลงค่าความสำคัญทางอุณหพลศาสตร์ของระบบนั้น ค่าพลังงานภายใน (internal energy) จะเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น

$$dE = dU \quad \text{-----}(2.15)$$

จากสมการ (2.12) จะได้ว่า

$$dQ = dU + dw \quad \text{-----}(2.16)$$

ซึ่งเป็นไปตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์นั่นเอง

### 2.3 ความจุความร้อน (Heat Capacity)

พิจารณาระบบทางแมคโครสโคปซึ่งสถานะของระบบกำหนดด้วยอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  และมีตัวแปรทางแมคโครสโคปคือ  $y$  หรือ  $y$  นี้จะเป็นค่าของปริมาตรหรือความกดดันของระบบสมมติว่าเริ่มต้นระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เป็น  $T_1$  ถ้ามีการเพิ่มปริมาณความร้อนจำนวนน้อยๆ  $dQ$  ให้แก่ระบบโดยที่ปริมาตรของตัวแปร  $y$  มีค่าคงที่ จะทำให้อุณหภูมิของระบบเปลี่ยนแปลงไปด้วยสมมติว่าเป็น  $T_2$  ค่าความจุความร้อนเฉลี่ยของระบบจึงเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\bar{C} = C = \frac{dQ}{T_2 - T_1} = \frac{dQ}{dT} \quad \text{----- (2.17)}$$

เมื่อ  $C$  เป็นความจุความร้อนของระบบ

สำหรับสถานะทางแมคโครสโคปของระบบที่ขึ้นอยู่กับค่า  $T$  และตัวแปร  $y$  จะเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังต่อไปนี้

$$C_y = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{----- (2.18)}$$

ค่าความจุความร้อนของระบบขึ้นอยู่กับค่า  $T$  และ  $y$  ที่ถูกกำหนดตามสถานะทางแมคโครสโคป ซึ่งก็หมายถึงว่า

$$C_y = C_y(T, y)$$

จำนวนปริมาณความร้อน  $dQ$  ที่ไปเพิ่มให้แก่ระบบและทำให้ระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เปลี่ยนไป  $dT$  นั้น จะไปเฉลี่ยให้แก่อนุภาคของระบบนั้นๆ

ค่าความจุความร้อนในระบบเอสไอ มีหน่วยเป็น จูลต่อองศาเซลวิน

## 2.4 ความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติ (Specific heat of an ideal gas)

ความจุความร้อนของระบบมีความสอดคล้องกับค่าความร้อนจำเพาะของระบบ ความจุความร้อนต่อหนึ่งโมล (mole) หรือความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งโมล กำหนดดังนี้

$$c_y = \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{-----(2.19)}$$

หรือความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งกรัม กำหนดดังนี้

$$c_y = \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{-----(2.20)}$$

ถ้าพิจารณาระบบที่อยู่ในองค์ประกอบภายนอกทั่วไป (external parameter) ที่มีปริมาตรคงที่ และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

และ  $dw = pdv$

ดังนั้น  $dQ = du$  (เมื่อ V คงที่)

และจะได้ว่า  $c_x = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x \quad \text{-----(2.21)}$

เมื่อ x เป็นองค์ประกอบภายนอก (external parameter) ที่สมมติให้คงที่

ความร้อนจำเพาะของวัตถุใดๆ ถูกนิยามว่าหมายถึงปริมาณความร้อนที่ทำให้วัตถุมวล 1 หน่วย มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา และในกรณีของก๊าซ ความร้อนจำเพาะของก๊าซจึงมี 2 ชนิดคือ

1. ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่ (Specific heat of gas at constant volume) ใช้ตัวย่อ  $C_V$

2. ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อความดันคงที่ (Specific heat of gas at constant pressure) ใช้ตัวย่อ  $C_P$

ความสัมพันธ์ของ  $C_P$  และ  $C_V$  สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{C_P}{C_V} = \text{Constant} = \gamma \quad \text{-----(2.22)}$$

ทั้ง  $C_P$  และ  $C_V$  มีหน่วยเป็น แคลอรีต่อกรัม องศาเซลวิน



การพิจารณาเพื่อหาค่า  $C_P$  และ  $C_V$

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

หรือ

$$dQ = du + pdv$$

ความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่คือ  $C_V$  และ  $dv = 0$  และจากความสัมพันธ์ของ

สมการ (2.21) ดังนั้นจะได้

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \quad \text{----- (2.23)}$$

หรือ

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{----- (2.24)}$$

การหาค่าความร้อนจำเพาะเมื่อความดันคงที่คือ  $C_P$  และ  $dP = 0$  เรานิยามคุณสมบัติ  
เอนทัลปี (enthalpy) ใช้ตัวย่อว่า  $H$  หรือเราอาจจะพิจารณาค่าของเอนทัลปีจากความสัมพันธ์ของสมการแมกซ์เวลล์ (Maxwell's relation) ได้เช่นเดียวกัน  
(สมการแมกซ์เวลล์จะกล่าวอย่างละเอียดอีกครั้งในบทที่ 5)

$$H = u + pv \quad \text{----- (2.25)}$$

$$dH = du + pdv + vdp$$

เมื่อ  $p$  คงที่จะได้

$$dH_P = du_P + pdv_P$$

$$(dH)_P = (dQ)_P$$

และจากสมการ (2.21) จะได้

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P \quad \text{----- (2.26)}$$

หรือ

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$$

และค่าจำเพาะจะเขียนว่า เอนทาลปีจำเพาะนั้นคือ

$$C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \text{-----}(2.27)$$

พิจารณาสมการสถานะ  $pv = RT$  ถ้าคิดเฟอเรนทิเอลจะได้

$$pdv + vdp = RdT$$

เมื่อ  $p$  คงที่จะได้

$$pdv_P = RdT_P$$

แต่จากสมการ (1.13)  $dw = pdv$  ดังนั้นเมื่อ  $p$  คงที่จะได้

$$(dw)_P = P(dv)_P = R(dT)_P \text{-----}(2.28)$$

นำสมการ (2.24), (2.26) และ (2.28) แทนลงในกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

จะได้ดังนี้

$$C_P(dT) = C_V(dT) + R(dT)$$

$$C_P = C_V + R$$

หรือ

$$R = C_P - C_V \text{-----}(2.29)$$

สำหรับก๊าซอุดมคติจะได้ว่า  $C_P$  มากกว่า  $C_V$  เสมอ

เราอาจหาความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติได้อีกวิธีโดยใช้สมการสถานะของก๊าซอุดมคติ และใช้ค่าจำเพาะของเอนทาลปี (enthalpy) ดังต่อไปนี้

จากสมการ (2.24)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{หรือ } \Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$u_2 - u_1 = C_V(T_2 - T_1)$$

ดังนั้น

$$du = C_V dT \text{-----}(2.30)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการ (2.27) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีจะเป็นดังนี้

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$dh = C_P dT \quad \text{----- (2.31)}$$

จากสมการ (2.31) ลบด้วยสมการ (2.30) จะได้

$$dh - du = (C_P - C_V) dT \quad \text{----- (2.32)}$$

แต่จาก  $h = \Pi t pv$  และ  $pv = RT$  ดังนั้นจะได้

$$RdT = dh - du = (C_P - C_V) dT$$

$$R = C_P - C_V \quad \text{----- (2.33)}$$

ซึ่งเหมือนกับสมการ (2.29)

สำหรับก๊าซอุดมคติทั่วไป ค่าความร้อนจำเพาะของก๊าซมีอีกแบบหนึ่งที่เรียกว่า ค่าความร้อนจำเพาะแบบโมลลัล (Molar specific heat of gas) ซึ่งมีทั้งแบบปริมาตรคงที่และความกดตันคงที่ และเขียนได้ดังนี้

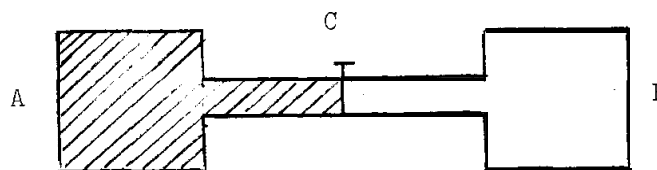
$C_P$  เรียกว่า Molar specific heat of gas at constant pressure

$C_V$  เรียกว่า Molar specific heat of gas at constant volume

และ Molar specific heat of gas ( $C_P, C_V$ ) มีหน่วยเป็น คาลอรีต่อโมล องศาเซลเซียส

## 2.5 พลังงานภายในของก๊าซจริง (internal energy of real gas)

ในปี ค.ศ. 1843 J.P Joule ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการขยายตัวของก๊าซซึ่งขยายเข้าไปในหลอดสูญญากาศ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการทดลองของ Joule

พิจารณาอุปกรณ์การทดลองของ Joule ประกอบด้วยก๊าซที่บรรจุอยู่ในหลอด A ซึ่งต่ออยู่กับหลอดสูญญากาศ B โดยมีลิ้นเปิด-ปิด C ในระบบอยู่ในสมดุลย์ความร้อนโดยเปิดลิ้น C ให้ก๊าซในหลอด A ไหลเข้าไปในหลอด B จนกระทั่งความกดดันในหลอด A และหลอด B เท่ากัน และจะพบว่าอุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลงเลขในระหว่างกระบวนการนี้หรือภายหลังกระบวนการนี้ และเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ Joule จึงสรุปได้ว่าไม่มีการถ่ายเทความร้อนไปสู่ก๊าซ และพบว่าไม่มีงานเกิดขึ้นจากกระบวนการนี้เลย

ดังนั้นในการขยายตัวอย่างอิสระของก๊าซจะพบว่า ไม่มีงานเกิดขึ้นและไม่มีการถ่ายเทความร้อนของระบบ และอุณหภูมิก็คงที่ด้วย นั่นก็คือ

$$W = 0 \text{ และ } Q = 0$$

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ จึงสรุปได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน แสดงว่าพลังงานภายในของก๊าซคงที่

$$U = Q - W = 0$$

จากการทดลองของ Joule พบว่าอุณหภูมิของก๊าซคงที่ ดังนั้นพลังงานภายในของก๊าซเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิอย่างเดียว ซึ่งเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$u = f(V, T)$$

$$du = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{----- (2.34)}$$

หรือ

$$u = f(T, P)$$

$$du = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp \quad \text{----- (2.35)}$$

จากสมการ (2.34) และ (2.35) จะเห็นว่า พลังงานภายใน (u) ต่างก็เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ T และถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแล้วจะได้  $dT = 0$  ดังนั้นการขยายตัวอิสระ  $du = 0$  ด้วย นั่นคือ

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

และ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

เทอมของตัวแปรของสภาวะโดยกำหนดให้ตัวแปรสองตัวใดๆ เป็นตัวแปรอิสระ (independent Variables) ส่วนตัวแปรอีกตัวหนึ่งก็จะเป็นตัวแปรตาม เช่น สมมติว่าระบบที่เรากำลังพิจารณาเป็นระบบของก๊าซชนิดหนึ่ง เราสามารถศึกษาพลังงานภายใน ( $u$ ) เมื่อเป็นฟังก์ชันของตัวแปรต่างๆ ได้ดังนี้

1. เมื่อพลังงานภายใน ( $u$ ) เป็นฟังก์ชันของ  $T$  และ  $V$

$$u = f(T, V)$$

$$\text{ดังนั้นจะได้ } du = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \text{ ----- (2.36)}$$

จาก  $dw = pdv$  และ  $dq = da + dw$  จะได้

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \text{ ----- (2.37)}$$

สมการ (2.37) เป็นสมการทั่วไปของสารที่เป็กระบวนการผันกลับ (Reversible process) นำไปประยุกต์กับกระบวนการต่างๆ ของระบบในสภาวะต่างๆ ได้ดังต่อไปนี้

1.1 สำหรับกระบวนการที่มีปริมาตรคงที่ (isometric or isochoric process)

เมื่อปริมาตรคงที่  $dv = 0$  และจากสมการ (2.24) จะได้

$$dq = C_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \text{ ----- (2.38)}$$

1.2 สำหรับกระบวนการที่มีความกดดันคงที่ (isobaric process)

เมื่อความกดดันคงที่  $dp = 0$  และจากสมการ (2.26) ดังนั้นสมการ (2.38)

จะเป็น

















